LA

GAZZETTA CHIMICA

ITALIANA

ANNO XXXI. VOL. XXXI. — 1901.

PARTE I.

ROMA

PRESSO

LA DIREZIONE DELLA GAZZETTA CHIMICA

Via Paniaperna, 89

INDICE DEL VOLUME XXXI.

PARTE PRIMA.

FASCICOLO I.

(pubblicato il 21 marzo 1901)

Pellini G. — Ricerche sul potere rifrangente degli idroderivati di catene cicliche . . . . . Pag. 1
Manuelli C. e **Galloni M.** — I. Nel gruppo della chinossalina. . . . . » 18
Angeli A. e **Angelico F.** — Sopra alcuni nitroderivati aromatici. . . . . » 27
Fiorini C. — Sugli spettri di assorbimento degli acidi cloranilico, bromanilico e dei loro sali alcalini. . . » 33
Ranzoli G. — Contributo all' analisi quantitativa delle acque litinifere. Confronto del metodo spettroscopico cogli altri più usati. . . . . » 40
Bruni G. e **Gorni F.** — Soluzioni solide e miscele isomorfe fra composti a catena aperta, saturi e non saturi . » 48
Rebuffat O. — I solfoalluminati di calcio e la decomposizione delle costruzioni marittime eseguite in cemento Portland. » 55
Biginelli P. — Composizione e costituzione chimica del gas arsenicale delle tappezzerie. . . . . » 58
Conti A. e **Testoni G.** — Dell' apiina e dell' apigenina. » 73
Rebuffat O. — La determinazione del potere calorifico dei combustibili . . . . . » 78

294866

Gabutti E. e Bargellini G. — Bromuro e joduro di acetilcloralio . . . . . Pag. 82
Gabutti E. — Azione degli alcooli sul cloralio. . . » 86

FASCICOLO II.

(pubblicato l'8 aprile 1901)

Miolati A. e Mascetti E. — Contributo alla conoscenza di alcuni acidi inorganici. . . . . » 93
Errera G. — Ricerche sulle combinazioni meteniliche miste. » 139
Errera G. — Condensazione della cianacetamide col cloroformio. . . . . » 176
Brunner K. — Sopra la formola di costituzione della base di E. Fischer. . . . . » 181

FASCICOLO III.

(pubblicato l'8 maggio 1901)

Ampola G. e Ulpiani O. — La denitrificazione nel suolo agrario. . . . . » 185
Alvisi U. — V. Ricerche su nuovi materiali esplosivi e detonanti. . . . . » 221
Bruni C. e Pappadà N. — I. Sulla natura e sulle proprietà delle soluzioni colloidali. . . . . » 244
Oliveri V. e Romano F. — Sulle culture del grano e della vite. . . . . » 253
Ponzio G. — Azione del tetrossido d'azoto sulle benzilmonossime. . . . . » 262
Bertini C. — Studio sopra prodotti di condensazione dell'etere cianacetico con aldeidi. . . . . » 265
Plancher G. — Sopra la costituzione degli alcaloidi che si formano dagli indoli per azione dei joduri alcoolici. » 280

FASCICOLO IV.

(pubblicato il 9 giugno 1901)

Oddo G. — Eterificazione per mezzo dei sali inorganici. » 285

Piutti A. — Sopra i derivati di amminofenoli con anidridi ed acidi bibasici . . . . . Pag. 375

FASCICOLO V.

(pubblicato il 3 luglio 1901)

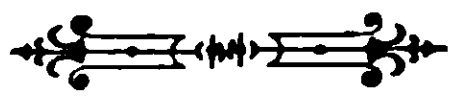
Betti M. — Reazione generale di condensazione fra βnaftolo, aldeidi e amine. . . . . » 377
Montemartini C. ed Egidi U. — Studii sugli acidi del fosforo. 1.ª Velocità di idratazione dell'acido metafosforico. » 394
Salvadori R. — Esperienze di lezione per il principio della conservazione del peso. . . . . » 400
Ponzio G. — Azione dell'acido nitrico sugli alcooli secondari. » 401
Garelli F. e Bassani V. — Esperienze crioscopiche con joduro di metilene . . . . . » 407
Giorgis G. e Felioiani G. — Contributo all'analisi tecnica e dolcificazione delle acque per l'alimentazione delle caldaje. . . . . , . » 416
Coppadoro A. — Sulla reciproca influenza di due reazioni catalitiche nello stesso mezzo. . . . . » 425
Carrara G. — A proposito dell'idrato di cloruro di solforile e della sua solubilità inalterato nell'acqua. . . » 450
Formenti C. — Analisi di supposte bauxiti italiane. . » 452
Ponzio G. — Sugli α-dichetoni simmetrici della serie grassa. » 456
Mazzara G. e **Guarneri P.** — Azione del cloruro di solforile sull'etere etilico dell'acido gallico . . . . . » 464
Venturi A. — Sul benzilcarvacrol e sul benzilmetacresol. » 469
Salvadori R. — Ancora sulla legge della conservazione del peso (esperienza di lezione). . . . . » 474

FASCICOLO VI.

(pubblicato il 27 luglio 1901)

Pellizzari G. e **Roncagliolo C.** — Ricerche sul Guanazolo. » 477
Pellizzari G. e Ronoagliolo C. — Sopra le fenilamidoguanidine isomeriche. . . . . » 513
Pellizzari G. e **Riokards R.** — Composti dell' amidofenilguanidina colle aldeidi e coi chetoni. . . . . » 526

Schiavon G. — Sulla costituzione dei derivati dell'acido citrico. . . . . Pag. 536
Carmelli G. — Sui processi di determinazione quantitativa dell'acido borico. . . . . » 544
Mazzara G. — Sull'azione del cloruro di solforile sull'etere metilico dell'acido protocatechico. . . . . » 554
Piccinini A. e **Cortese G.** — Studi sulla riduzione della granatonin-ossima e della metilgranatonina . . . » 561
Schiff U. — Metilenmalonamide e metilenbiureto . . » 570
Bertini C. — Azione del sodio e dell'idrossilammina sopra i fenilidrazoni dell'etere cianacetico e sintesi dell'etere cianossalacetico . . , ... » 578



UNIV. OF CALIFORNIA

GAZZETTA CHIMICA ITALIANA

Ricerche sul potere rifrangente degli idroderivati di catene cicliche;

Memoria di G. PELLINI.

(*Giunta il 18 agosto 1900*).

Lo studio delle proprietà ottiche dei principali idrocarburi a nuclei benzolici condensati venne eseguito dal Dott. Chilesotti [1] il quale osservò che le regole sommatorie stabilite dal Landolt e dal Brühl non si verificano per la maggior parte di questi composti ciclici, e concluse che alla naftalina, antracene, fenantrene e pirene, in special modo si debba attribuire una formola di struttura a valenze centrali, piuttosto che quella a doppi legami alternati. Queste vedute erano già state esposte in un lavoro di Nasini e Carrara [2] sul potere rifrangente di alcuni nuclei eterociclici, dove si osservava esservi un certo vantaggio nell'accordare i loro risultati ottici con le idee espresse dal Bamberger [3] sulla costituzione dei nuclei ciclici superiori.

In questi ultimi tempi si è trovato di grande interesse di studiare l'andamento delle proprietà fisiche e chimiche che una deter-

(1) Gazz. Ch. It., t. XXX, parta I, pag. 149 (1900).
(2) „ „ „ „ XXIV, parte I, pag. 256, (1894).
(3) Liebig's Ann. 287 - 1 (1890); Liebig's Ann. 273, 378 (1893); Ber. 24, 1758 (1891).

inata serie di corpi subisce quando dal composto fondamentale si passa per gradi ai prodotti di addizione idrogenati. Il Baeyer (1) appunto in seguito allo studio dei prodotti di riduzione dell'acido tereftalico di grado in grado, propose per il benzolo la formola centrica, simmetrica; ipotesi già enunciata dall' Apmstrong (2).

Le proprietà fisiche del benzolo non si accordano tutte colle vedute del Baeyer. Mentre che il potere rifrangente ed i volumi molecolari si accordano colla formola del Kekulé, gli studii di Horstmann (3) estesi dallo Stohmann e Kleber (4) agli idroderivati del benzolo e suoi composti, confermano l'ipotesi del Baeyer.

Il Prof. Brühl (5) in una lunga memoria sulla costituzione del benzolo si propone di dimostrare che le conclusioni del Baeyer non corrispondono alle proprietà ottiche e volumetriche del benzolo ed idroderivati e critica pure le conclusioni dello Stohmann.

Ma mentre che l'aumento di rifrazione per il benzolo sulla somma delle costanti atomiche concorda col valore di tre doppii legami oleffinici, questo non si verifica più per la naftalina e tutti i composti ciclici superiori. Le esperienze sui prodotti di addizione di questi idrocarburi, che formano oggetto di questa Memoria, mostrano che quando si passa dal nucleo fondamentale al primo termine di idrogenazione, l'aumento di rifrazione dei primi scompare totalmente e si ha negli idroderivati perfetto accordo colle regole di Landolt e di Brühl. Adunque qui si nota un comportamento ottico affatto differente da quello del benzolo, mentre che si accorda con le vedute del Bamberger (6) che dimostrò avere i nuclei ciclici fondamentali proprietà chimiche speciali che perdono in seguito ad idrogenazione acquistando invece quelle proprie dei composti del benzolo. Di più le osservazioni calorimetriche dello Stohmann procedono in ugual senso che quelle che si riferiscono al potere rifrangente.

Il Brühl (7) trova che quando si passa dal benzolo al diidroben-

(1) Ber. **19** p. 1797; **23**, 1272; **24**, 2687; Liebig's Ann. **245** 118; **251**, 258; **256**, 1; **269**, 169.

(2) Jour. of. the Ch. Soc. **51**, 258.

(3) Ber. **21**, 2211.

(4) Jour. für prak. Ch. **49**, pag. 1 e 538.

(5) " " " " **49**, pag. 201.

(6) Liebig's Ann. 257, pag. 1.

(7) Loco citato.

zolo vi è la stessa differenza nel potere rifrangente che si verifica fra il diidro e tedraidro e fra questo e l'esaidrobenzolo e così pure di grado in grado fino al diallile e dipropargile; e la differenza consiste appunto nel valore di un doppio legame oleffinico. Tutto ciò è in accordo perfetto colla formola di Kekulé. Bisogna però notare che le cose non potevano procedere altrimenti. Avendosi nel benzolo un aumento che corrisponde a quello di tre doppii legami oleffinici, lo scioglimento di uno di questi ed il passaggio dal benzolo al diidrobenzolo deve portare una variazione nel potere rifrangente analoga a quella dello scioglimento degli altri: quindi vi è in questo passaggio graduale dal benzolo al diallile un comportamento affatto normale. Ma ciò non ha più nessun valore quando lo stesso concetto si voglia applicare agli altri composti ciclici. Il Chilesotti [1] ha già dimostrato che il fenantrene e l'antracene possiedono rifrazione molecolare uguale, ed andamento analogo per questi due composti si verifica nella idrogenazione, ma diverso dal benzolo; per cui viene a mancare tutto il fondamento sul quale il Brühl si appoggiava per dimostrare che avendo antracene e fenantrene rifrazione molecolare differente, la loro formola doveva essere simile a quella di Kekulé per il benzolo.

Lo stesso autore si dilunga a parlare dei lavori calorimetrici dello Stohmann e si sforza di dimostrare che non sono affatto in disaccordo colla formola del Kekulé, ma che anzi servono a confermarla. Premette che il calore di combustione esprime la somma delle energie di un composto, mentre che le altre proprietà fisiche sono l'effetto di una specie di energia più determinata, dipendente a preferenza da certe condizioni che da altre: sono cioè espressioni di parziale energia. Per cui non è necessario che esista proporzionalità fra le diverse proprietà fisiche di una serie di composti: e tutto ciò è perfettamente giusto. Poi passa al confronto fra la stabilità o labilità dei legami etilenici negli acidi idroftalici ed idrotereftalici considerati dal Baeyer, a seconda che si trovano in posizione vicina o lontana del carbossile ed al confronto delle differenze che si riscontrano nel calore di combustione di questi e quelle fra il benzolo e diidrobenzolo: e così nei termini successivi di idrogenazione fino al passaggio al termine della serie alifatica

[1] Loco citato.

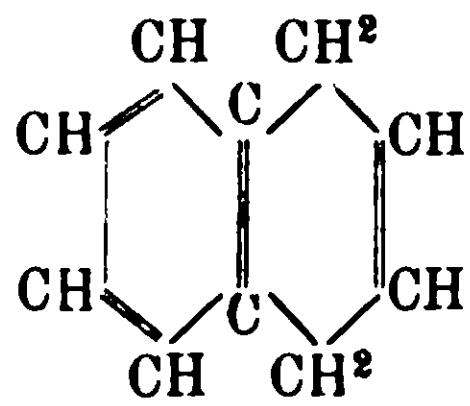
che non contiene più legami etilenici. E viene a concludere che il salto che si verifica fra il benzolo ed il diidrobenzolo dipende dalla stabilità maggiore dei legami etilenici nel benzolo da quella degli stessi legami nei prodotti d'idrogenazione; per cui i termini successivi di riduzione devono possedere una energia calorifica più piccola che non quella che si rende manifesta quando si rompe la stabilità dell'anello benzolico per passare al diidrobenzolo. Questa supposizione è in accordo colla rifrazione del benzolo: ma gli altri idrocarburi ciclici si comportano diversamente. Le differenze che nella rifrazione non si palesano per il benzolo e suoi derivati, qui trovano le condizioni opportune per manifestarsi e risentono della costituzione della molecola quanto il calore di combustione nella serie del benzolo.

Bisogna notare che in gran parte il Brühi ritorna sempre sul fatto che l'antracene e fenantrene pure avendo uguale calore di combustione, possiedono rifrazione molecolare diversa, ciò che non è vero. Ed intende spiegare la diversa azione del permanganato sullo stilbene e fenantrene col loro diverso comportamento termochimico. Ora il Baeyer ammise appunto due forme limiti per il benzolo anche in base a questo comportamento dello stilbene e fenantrene, avendo nei due composti lo stesso legame oleffinieo stabilità diversa; ma per questo solo le conclusioni dello Stohmann che nel benzolo vi siano legami semplici, non perdono del loro valore, perchè l'antracene ed il fenantrene possiedono ugual calore di combustione ed uguale potere rifrangente, ed inoltre l'esame ottico degli idroderivati degli idrocarburi ciclici, avvalora l'ipotesi che ai nuclei fondamentali sia più conforme una formola di costituzione diversa da quella dei loro derivati, che non una uguale.

Io ho studiato oltre ai derivati della naftalina, antracene e fenantrene, anche l'acenaftilene e l'acenaftene di cui il secondo può essere considerato come il prodotto di idrogenazione del primo, per vedere come in questi composti, in cui non è possibile ammettere la formola centrica, varii il potere rifrangente.

Le misure spettrometriche, i calcoli degli indici di rifrazione, le determinazioni delle densità vennero eseguite nei soliti modi. Le sostanze solide furono esaminate in soluzione.

Diidronaftalina.

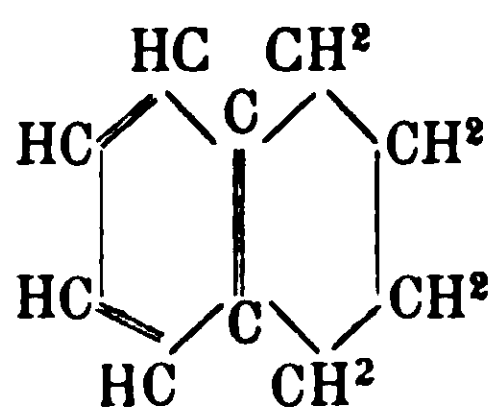


Preparai questo idrocarburo per riduzione dalla naftalina con sodio metallico in alcool etilico, secondo le prescrizioni di Bamberger e Lodter (1). Però aggiunsi a 15 gr. di naftalina sciolta in 300 gr. di alcool puro assoluto una quantità maggiore di sodio (circa gr. 30) di quella impiegata dagli autori, per trasformare la maggior quantità di naftalina nel suo idroderivato, essendo noto per i lavori degli autori citati e di Küster (2) che è difficile ottenere un prodotto puro. Il composto venne sottoposto a distillazione frazionata più volte, raccogliendo in ultimo ciò che passava a 211°-212°. Su questa porzione vennero eseguite le prime due osservazioni spettrometriche. Poscia venne di nuovo ridistillata raccogliendo la porzione intermedia e su questa venne eseguita la terza osservazione spettrometrica.

La diidronaftalina è un liquido incoloro, mobile, di odore naftalieo, che all'analisi diede i seguenti risultati:

	calcolato por $C^{10}H^{10}$	trovato
C	92,307	92,304
H	7,69	8,26

Tetraidronaftalina.



(1) Liebig's Ann. 288, 74 (1895).

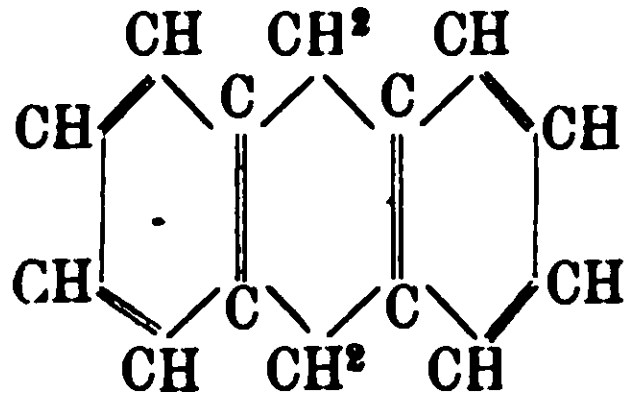
(2) Zeit. für Physik. Ch. 1891, pag. 592.

Venne preparata per azione del sodio sulla soluzione amilica bollente di naftalina [1].

Punto di ebullizione 204°-205°.

	calcolato per $C^{10}H^{18}$	trovato
C	90,91	90,79
H	9,09	9,11

Diidroantracene.



Il metodo di preparazione seguito fu quello proposto da Liebermann [2] per riduzione dell'antracbinone puro con acido iodidrico e fosforo. Il composto cristallizzato dall'alcool si presentava in bellissime scaglie bianche.

Punto di fusione 106°-106,5°.

	calcolato per $C^{14}H^{12}$	trovato
C	93,34	93,5
H	6,66	6,96

Questo composto venne esaminato in soluzione benzolica.

La misura dell'indice di rifrazione, pel solvente, diede i seguenti numeri:

n_{H_α} 1,50249 $\quad n_{H_\beta}$ 1,51962 $\quad n_D$ 1,50721

$d_{4^\circ}^{10,3^\circ} = 0,88951.$

$$\frac{n_{H_\alpha} - 1}{d} = 0,564906 \qquad \frac{n^2_{H_\alpha} - 1}{(n^2_{H_\alpha} + 2)d} = 0,33204$$

(1) Bamberger e Lodter. Ber. **20**, 3075; **22**, 1561.

(2) Liebig's Ann. **212**, 5.

Tetraidrofenantrene.

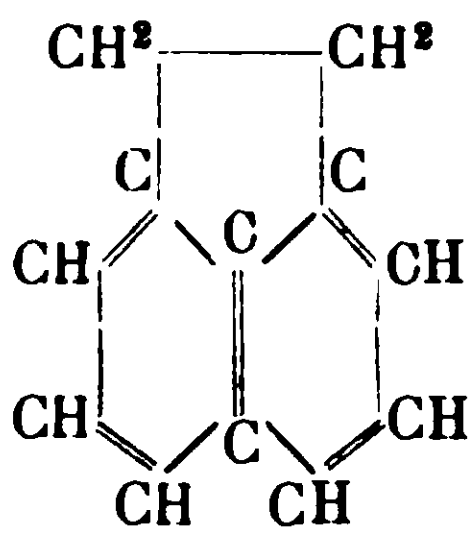
$C^{14}H^{14}$.

Venne preparato per riduzione del fenantrene con sodio in soluzione amilica bollente [1]. Il prodotto venne rettificato più volte distillandolo su sodio metallico e raccogliendo ciò che passava fra 300°-303° (corr.). Da ultimo per una maggiore purificazione venne frazionato a pressione ridotta, facendo le osservazioni spettrometriche sulla porzione che bolliva a 147° (incor.) alla pressione di mm. 18.

Punto di ebullizione 302° - 302,5° (corretto).

	calcolato per $C^{14}H^{14}$	trovato I.	trovato II.
C	92,3	91,7	91,6
H	7,7	8,1	8,05

Acenaftene.



Proveniva dalla fabbrica Kahlbaum di Berlino. Venne cristallizzato due volte dall'alcool.

Punto di fusione 95°.

Indice di rifrazione del benzolo adoperato come solvente:

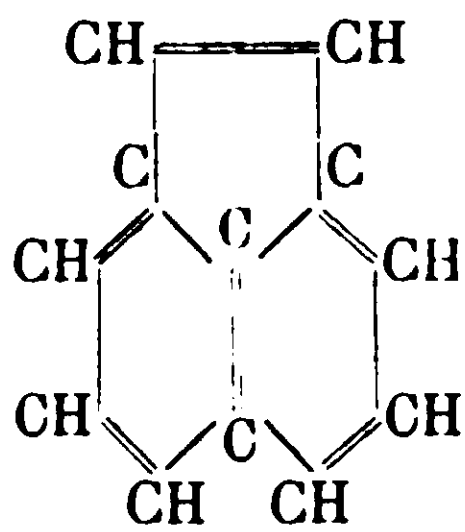
n_{H_α} 1,49854 n_{H_β} 1,51540 n_D 1,50300

$d_{4^0}^{11,6^0} = 0,88817.$

$$\frac{n_{H_\alpha} - 1}{d} = 0,5613 \qquad \frac{n^2_{H_\alpha} - 1}{(n^2_{H_\alpha} + 2)d} = 0,33033.$$

[1] Bamberger e Lodter. Ber. 20, 3075.

Acenaftilene.



Lo preparai facendo passare i vapori di acenaftene sopra dell'ossido di piombo alla temperatura del rosso scuro [1]. Poscia lo cristallizai più volte dall'alcool.

Punto di fusione 92°-93°.

	calcolato per $C^{12}B^8$	trovato
C	94,7	94,81
H	5,3	5,52

Gli indici di rifrazione del solvente (benzolo) sono i seguenti:

n_{H_α} 1,50093 n_{H_β} 1,51780 n_{H_γ} 1,52821 n_D 1,50517

$d_{4^\circ}^{15,05^\circ} = 0,88469.$

$$\frac{n_{H_\alpha} - 1}{d} = 0,56622 \qquad \frac{n^2_{H_\alpha} - 1}{(n^2_{H_\alpha} + 2)d} = 0,33297$$

Nelle seguenti tabelle sono raccolti tutti i dati che si riferiscono alle misure eseguite.

[1] Behr e van Dorp. Ber. 6, 753; Blumenthal. Ber. 7, 1092.

TABELLA I.

Nome della sostanza		Concentrazione	t	$d^t_{4°}$	n_{H_α}	n_{H_β}	n_{H_γ}	n_D	$\frac{n_{H_\alpha}-1}{d}$ soluzione	$\frac{n_{H_\alpha}-1}{d}$ sostanza	$\frac{n^2_{H_\alpha}-1}{(n^2_{H_\alpha}+2)d}$ soluzione	$\frac{n^2_{H_\alpha}-1}{(n^2_{H_\alpha}+2)d}$ sostanza
Diidronaftalina	I	—	12,4°	0,99745	1,56910	1,59135	—	1,57494	—	0,57055	—	0,3285
»	II	—	12,7°	0,99688	1,56981	1,59180	—	1,57549	—	0,57159	—	0,32903
»	III	—	14,7°	0,99448	1,50827	1,59040	—	1,57399	—	0,57142	—	0,32909
Tetraidronaftalina	I	—	11,9°	0,97634	1,54819	1,56656	1,57838	1,55312	—	0,56147	—	0,32563
»	II	—	13,35°	0,97572	1,54703	1,56533	—	1,55200	—	0,56064	—	0,32503
Diidroantracene	I	13,558	10,35°	0,90966	1,50240	1,51962	—	1,50721	0,56520	0,56774	0,33108	0,32494
»	II	5,220	10,8°	0,89759	1,50700	1,52430	—	1,51163	0,56484	0,56374	0,33181	0,3274
Tetraidrofenantrene	I	—	16,8°	1,02887	1,57373	1,59369	—	1,57909	—	0,55763	—	0,32059
»	II	—	12,3°	1,02934	1,57560	1,59550	—	1,58112	—	0,5592	—	0,32130
Acenaftene	I	12,484	12,4°	0,90638	1,51469	1,53302	—	1,51964	0,5678	0,0134	0,33253	0,3479
»	II	10,1341	12,9°	0,90276	1,51175	1,52974	—	1,51665	0,5668	0,6155	0,33225	0,34928
Acenaftilene	I	9,019	16°	0,89882	1,51110	1,52957	—	1,51609	0,56863	0,5929	0,33335	0,33724
»	II	3,482	18,6°	0,88656	1,5028	1,52037	—	1,50749	0,56713	0,5924	0,3333	0,34244

TABELLA II.

Nome della sostanza		Formula	Peso molecolare	$P\frac{n_{H_\alpha}-1}{d}$ calcolato	$P\frac{n_{H_\alpha}-1}{d}$ trovato	Differenza	Media	$P\frac{n^2_{H_\alpha}-1}{(n^2_{H_\alpha}+2)d}$ calcolato	$P\frac{n^2_{H_\alpha}-1}{(n^2_{H_\alpha}+2)d}$ trovato	Differenza	Media	$\frac{\mu_{H_\beta}-\mu_{H_\alpha}}{d}$	$\frac{n^2_{H_\beta}-1}{n^2_{H_\alpha}-1}$
Didronaftalina	I	$C^{10}H^{10}$	130	72,6	74,17	1,57		42,32	42,70	0,38		0,02230	1,0481
»	II	—	—	—	74,30	1,7	+ 1,65	—	42,77	0,45	+ 0,43		
»	III	—	—	—	74,28	1,68		—	42,78	0,46			
Tetraidronaftalina	I	$C^{10}H^{12}$	132	72,8	74,11	1,3	+ 1,25	42,62	42,98	0,36	+ 0,32	0,01881	1,0416
»	II	—	—	—	74,00	1,2		—	42,90	0,28			
Diidroantacene	I	$C^{14}H^{12}$	180	100,00	102,18	2,18	+ 1,82	57,88	58,48	0,60	+ 0,82	0,01615	1.0415
»	II	—	—	—	101,47	1,47		—	58,93	1,05			
Tetraidrofenantrene	I	$C^{14}H^{14}$	182	100,2	101,48	1,28	+ 1,42	58,18	58,34	0,16	+ 0,22	0,01920	1,0432
»	II	—	—	—	101,77	1,57		—	58,47	0,29			
Acenaftene	I	$C^{12}H^{10}$	154	85,00	94,46	9,46	+ 9,62	49,06	53,57	4,51	+ 4,61	0,02891	1,0580
»	II	—	—	—	94,78	9,78		—	53,77	4,71			
Acenaftilene	I	$C^{12}H^{8}$	152	84,8	90,12	5,32	+ 5,28	48,76	51,25	2,49	+ 2,88	0,03558	1,0701
»	II	—	—	—	90,04	5,24		—	52,04	3,28			

Qui riporto calcolate le dispersioni per i nuclei fondamentali, confrontando queste con quelle dei rispettivi idroderivati.

TABELLA III.

Nome della sostanza	$\frac{n_{H_\beta} - n_{H_\alpha}}{d}$	$\frac{n^2_{H_\beta} - 1}{n^2_{H_\alpha} - 1}$	Nome della sostanza	$\frac{n_{H_\beta} - n_{H_\alpha}}{d}$	$\frac{n^2_{H_\beta} - 1}{n^2_{H_\alpha} - 1}$
			Diidronaftalina	0,0223	1,0481
Naftalina	0,0297	1,0366	Tetraidronaftalina.	0,01881	1,0416
			Esaidronaftalina	0,0158	1,0192
				0,0134	1,0198
Antraoene	0,0681	1,0887	Diidroantracene	0,01615	1,0415
Fenantrene	0,0452	1,2228	Tetraidrefenantrene. . . .	0,01939	1,0432
Aoonaftilene	0,03558	1,0701	Aoenaftene.	0,02891	1,0580

Uno sguardo alla seconda tabella conferma ciò che si era proposti di studiare, che cioè quando dai nuclei fondamentali si passa ai prodotti di idrogenazione, sia pure i primi termini, sparisce l'esaltamento sul potere rifrangente e si ha subito l'accordo fra l'esperienza ed il calcolo secondo le regole del Brühl, tranne che per l'acenaftene e l'acenaftilene dei quali si dirà a parte.

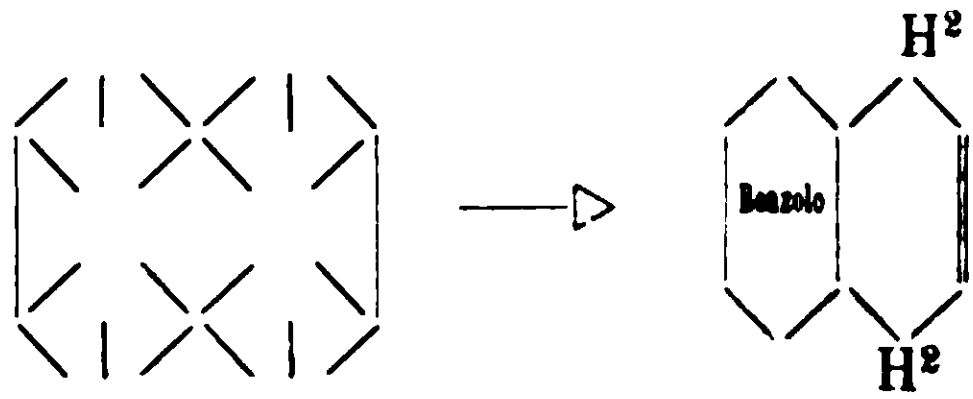
Si può notare che le differenze fra i valori calcolati e quelli ottenuti sono un po' troppo forti per la formola di Gladstone. Questo dipende dalla difficoltà di separare l'idroderivato, massime il primo termine, dal composto fondamentale. Anche il Küster [1], come già dissi, rileva la difficoltà di ottenere della diidronaftalina pura da naftalina: per cui una piccola quantità di quest'ultima rende palese allo spettrometro ciò che non lo può essere per la composizione centesimale troppo vicina dei due prodotti: la tetraidronaftalina che è più facile ad ottenersi presenta migliore accordo e così pure l'idrofenantrene. Le differenze per la formola in n^2 rientrano nei limiti tollerati.

La brusca variazione che si ha sulla rifrazione dell'idrocarburo tipico ed il primo prodotto di riduzione, l'idroderivato, trova perfetta corrispondenza nelle proprietà chimiche di queste catene cicliche.

Il Bamberger [2] applicando il concetto di Baeyer delle valenze centriche ai sistemi ciclici superiori, sia omociclici come eterociclici espone l'opinione confortata da molte trasformazioni chimiche, che nella naftalina, antracene, fenantrene ecc. non esistono nuclei benzolici preformati, ma che in seguito ad ossidazione o riduzione si forma un sistema misto o alifatico nel senso che unito all'anello che viene modificato si attaccano dei nuclei che acquistano carattere benzolico. Le proprietà chimiche perdono perciò il carattere peculiare del nucleo fondamentale per assumere quello speciale del benzolo e suoi derivati. Le proprietà fisiche corrispondono in modo perfetto al carattere chimico. Se la naftalina addiziona due atomi di idrogeno, si ottiene la diidronaftalina

(1) Zeit. für physik. Chemie 1891, pag. 592.

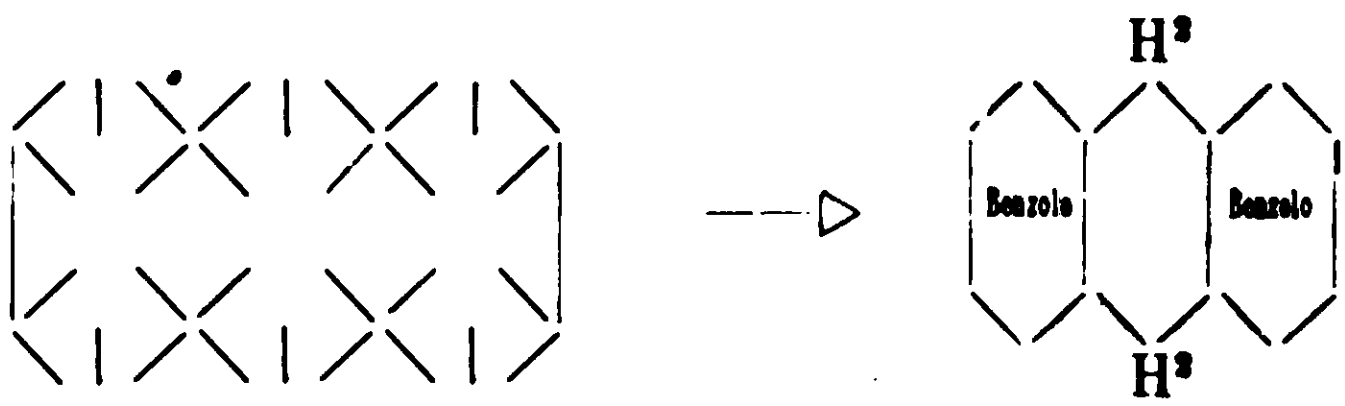
(2) Liebig's Ann. 257, pag 1.



e si è formato un nucleo benzolico. Poichè il benzolo possiede un aumento sulle regole sommatorie uguale a tre legami oleffinici e la catena unitavi è una vera catena non satura, il potere rifrangente della diidronaftalina deve avere un comportamento normale. Ed ancor più la tetraidro- ed esaidronaftalina, come aveva già osservato il Prof. Nasini [1].

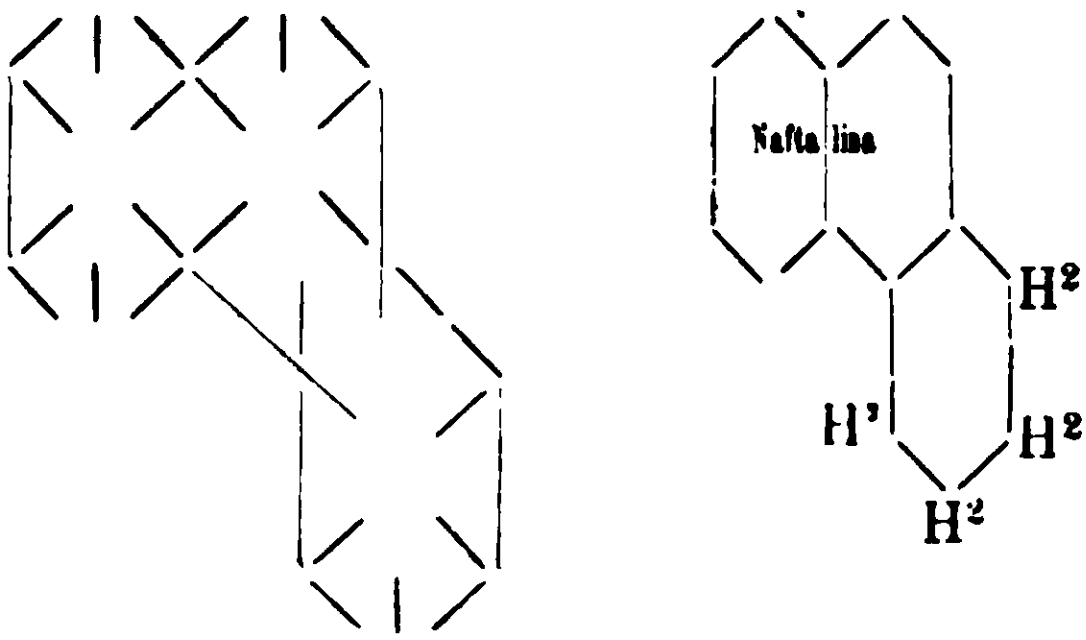
E qui le differenze fra un grado di riduzione ed il termine successivo sono quelle che comportano lo scioglimento di un doppio legame compensato dalla addizione di due atomi di idrogeno.

Così pure nel diidroantracene l'idrogenazione avviene nel nucleo



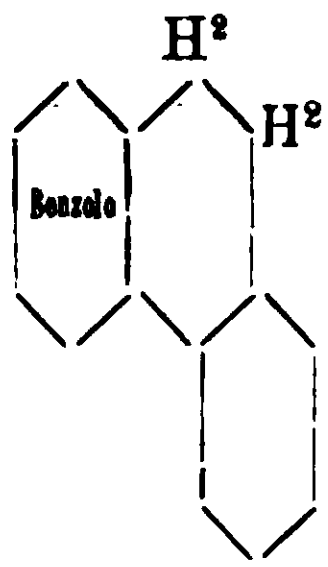
centrale, come lo dimostrano tutte le trasformazioni chimiche dell'antracene stesso. I nuclei laterali acquistano le proprietà del benzolo e l'aumento di rifrazione sparisce.

Nel fenantrene il primo termine di idrogenazione che, fino ad ora si conosca, è il tetraidroderivato. Se l'idrogenazione dovesse avvenire in uno solo degli anelli laterali



[1] Nasini e Bernheimer. Gazz. ch, it., t XV, pag. 59 (1885).

rimarrebbe ancora il gruppo naftalico preformato e come tale la rifrazione dovrebbe accusare un aumento corrispondente a quello della naftalina, ciò che non è. Il comportamento ottico dimostrerebbe che la idrogenazione è avvenuta in due anelli differenti, e che due di tali atomi di idrogeno sono addizionati al nucleo centrale.



È questa però una ipotesi, visto il comportamento della naftalina e dell'antracene (¹). Ma l'ipotesi è avvalorata dal fatto che quando si ossida il fenantrene si ottiene il fenantrenchinone e per ossidazione ulteriore l'acido difenico. Per cui nella riduzione la prima idrogenazione deve avvenire nei due atomi di carbonio del nucleo centrale in posizione orto e la conseguente formazione nel caso del tetraidroderivato di un nucleo benzolico unito ad una catena aperta non satura, che porta di conseguenza un comportamento ottico normale.

Questa corrispondenza adunque fra le proprietà chimiche e le proprietà fisiche di questi idrocarburi e dei loro derivati, dinota che mentre per i prodotti di addizione la formola di Graebe e Erlenmeyer, cioè lo schema del Kekulé è giusto, e di questo non vi era dubbio, la stessa formola per i nuclei fondamentali non corrisponderebbe più al loro comportamento ottico, ma sarebbe più adattata quella proposta dal Bamberger, analoga alla centrica per il benzolo.

Le idee esposte per la prima volta da Nasini e Carrara (²)

(¹) Sono attualmente in corso studii per delucidare dal punto di vista ottico questa questione e per estendere le considerazioni generali che in questo lavoro si enunciano, ai nuclei eterociclici.

(²) Gazz. ch. it., 1894, parte I, pag. 256.

e confermate dal Chilesotti [1] riceverebbero così una nuova ed evidente conferma.

La rifrazione molecolare della chinolina ed isochinolina e loro tetraidroderivati [2] risente pure di questa rapida variazione nel comportamento ottico.

Dovremo noi perciò concludere in favore delle formole centriche? La questione della simmetria della molecola del benzolo riposa sostanzialmente sulla stabilità del benzolo stesso ed il Baeyer ammette che i composti benzolici appunto per la loro stabilità oscillino fra due formole, la centrica rappresentata dal benzolo e la formola a legami oleffinici rappresentata dalla fluoroglucina. La applicazione fattane dal Bamberger agli altri nuclei manca, come osservò il Prof. Ciamician [3], del suo principale appoggio, perchè la resistenza della naftalina, antracene, fenantrene e pirone è intermedia fra i limiti posti dal Baeyer, pur accostandosi alla formola del benzolo ideale. Inoltre è diversa pure fra loro come fra aotracene e fenantrene, mentre che questi idrocarburi dovrebbero contenere ugual numero di valenze centriche. E se consideriamo la formazione delle naftochinoline e fenantroline [4], questa non è in appoggio alle valenze centriche, non conoscendosi prodotti isomeri del tipo dell' antracene.

Le opinioni degli autori sulla costituzione di questi nuclei aromatici sono differenti: le formole di struttura essendo costruite in base a fatti chimici e dovendo servire a rendere conto del complesso delle trasformazioni chimiche non corrispondono pienamente allo scopo.

Ma astrazione fatta dal campo puramente chimico, e volendo ridursi a rappresentare una categoria limitata di fenomeni ed in questo caso di fenomeni ottici, la formola centrica per il benzolo ed i nuclei benzolici condensati, si presta meglio di qualunque altra. Dal lavoro del Chilesotti, già citato, appare che l' aumento di rifrazione nel benzolo è la metà di quello che spetta alla naftalina, un terzo di quello che spetta all' antracene e così via. Il

(1) Gazz. chim. it.. 1900, parte I, pag. 149.

(2) I. W. Brühl. Spektrochemie des Stickstoffs. Zeit. für Physik. Chemie, 18, 193 (1895).

(3) Gazz. chim. it., t. XXI, parto II, pag. 101 (1891).

(4) Liebig's Ann., 274, p. 331; 279, p. 1.

valore di ogni legame centrico è, massime per la formola in n^2, costante per il benzolo e gli altri composti ciclici.

Vi è poi la profonda variazione nel passaggio al primo termine di riduzione, che dinota come essendo disturbato per l'addizione di idrogeno l'equilibrio determinato dalle valenze latenti, queste passano ad attuali ed allora la formola a doppi legami ci rende esatta manifestazione dei fenomeni fisici e chimici.

Nel benzolo, come già fece notare il Chilesotti, due legami centrici avrebbero lo stesso valore che un legame etilenico ed il passaggio a legami oleffinici non può perciò portare alcuna variazione anormale. Indipendentemente però dalla formola centrica si possono fare delle considerazioni di indole più generale in base ai risultati ottenuti.

L'aumento che non si manifesta per il benzolo può trovare buona spiegazione per i nuclei condensati nel seguente modo. Quando due o più nuclei benzolici si saldano insieme o quando ad una catena chiusa si aggiunge una catena aperta non satura noi abbiamo una esaltazione eccezionale nel potere rifrangente che le regole del Brühl non fanno prevedere. In questi casi, e sempre, vi si trova uno o più atomi di carbonio impegnati per tutte le valenze ad altri atomi di carbonio doppiamente legati (1). Ciò si

(1) Il Rimbach in un opuscolo sul potere rifrangente, inserito nel trattate "Lehrbneb der physikaliscben und theoretiscben Chemie — Dritte Attheilung, del Prof. Landolt (1898), interpreta erroneamente il concetto del Gladstone, dicendo che l'esaltamento è determinato da quegli atomi di carbonio non saturi che si trovano legati più vicino al nucleo benzolieo, e non da quelli che hanno impegnato tutte le valenze nel modo detto. Di questa Inesattezza fece già parola il Prof. Nasini in una recensione al lavoro del Dott. Rimbaeh inserita negli "Atti del Realo Istituto Veneto di scienzo, lettere ed arti„ tomo LIX, parte II, pag. 211 (1899-900). In questa critica dopo aver esposto il concetto primitivo del Gladstone e la propria interpretazione e quella dell'Eijkman ed osservato che fra l'alcool cinnamico che contiene un atomo speciale secondo Rimbach e la naftalina che ne contiene quattro, le eccedenze non stanno nel rapporto di uno a due e nemmeno di ano a quattro, così conclude: "Onde il meglio è dire, senza preoccuparsi dei singoli atomi, come dissi io, che cioè si ha aumento quando il nucleo benzolico si unisce direttamente per l'atomo di carbonio nen saturo ad una catena laterale oleffinica, oppure ad un altro nucleo benzolieo.„

Intanto bisogna notare che non possono esistere gli atomi del Rimbach senza che vi siano quelli del Gladstone. Inoltre poichè l'anione del nucleo benzolieo con una catena laterale non satura, e così pure la fusione con un altro o più anelli benzolici avviene per mezzo dell'atomo del Gladstone, è logico ammettere che sia quello che possiede otticamente un comportamento anomalo, comportamento e posizione di questi atomi che apparisce anche colle formolo di struttura tanto a valenze centriche che a legami etilenici.

verifica in numerosi e svariati composti, come le catene cicliche qui considerate, il difenile, lo stilbene i composti propenil- ed allilbenzolici e così via. È l'ipotesi del Gladstone (1) che questi atomi portino esaltamento nella rifrazione, confermata dal Nasini (2) e dall'Eijkman (3). È bensì vero che non si può attribuire loro un valore fisso, che non esiste proporzionalità fra il numero di essi e l'aumento che producono, ma anche qualitativamente la regola non perde del suo valore, poichè le anomalie nei loro valori non cadono finora nel dominio delle nostre cognizioni.

Nel caso presente quando avviene l'addizione sia pure solo di due atomi di idrogeno, ed appunto in questo caso speciale, l'addizione avviene in modo da distruggere la condizione particolare di quegli atomi di carbonio e l'aumento sparisce.

Chè, se questi atomi di carbonio avessero un determinato valore, le formolo centriche non avrebbero più ragione di esistere, potendosi benissimo adottare la formola del Kekulé, perchè è conosciuta la causa dell'aumento. Questa proporzionalità non esiste nemmeno per questi composti ciclici; ragione per cui mentre questa interpretazione rende conto dell'aumento che si verifica nei composti propenilbenzolici ed allilbenzolici, e serve a collegare insieme disparate sostanze che altrimenti rimarrebbero pure eccezioni, non distrugge il concetto della applicazione delle formolo centriche ai nuclei fondamentali.

L'ipotesi del Gladstone è indipendente dalle valenze centriche. Qui vi è ragione di ammetterle in base alle considerazioni già fatte. Qualora la raccolta di dati di fatto numerosa e convincente ci rendesse ragione di questo ordine di fenomeni fin qui incerti, l'ipotesi delle valenze centriche cadrebbe da sola.

E per pigliare il caso del Rimbach, cioè della naftalina, si può osservare che fra essa, il fenantrene ed il pirene esiste nell'aumento ottico una proporzionalità che si accorda grossolanamente con gli atomi del Gladstone e non con quelli del Rimbach.

Infatti nella naftalina abbiamo 4 atomi speciali secondo Rimbach e due secondo Gladstone; nel fenantrene ed antracene 6 dei primi e quattro dei secondi; nel pirene 8 e 6; cioè nella proporzione, i primi di 2:3:4, i secondi 1:2:8. Ora gli aumenti di rifrazione di questi idrocarburi corrispondono più alla proporzionalità degli atomi del Gladstone, che non a quella degli atomi di Rimbach.

(1) Proc. Roy. Soc. 1881, 827.

(2) Rend. Acc. Lincei, vol. I, serie 4ª, gennaio 1885.

(3) Recueil des travaux chimiquos des Pays Bas. T. XII, p. 157, anno 1893.

Accennerò anche alla dispersione che, come si può vedere dalla tabella terza, manifesta nel passaggio dalla naftalina alla diidronaftalina una diminuzione più grande che non nei termini successivi di grado in grado, dove le differenze sono costanti.

Infine farò qualche considerazione sull' acenaftilene e l' acenaftene. In questi composti non è possibile ammettere la formola centrica, ma contengono però l' acenaftilene quattro, l' acenaftene due atomi del Gladstone. Però l'aumento dell'acenaftene, che contiene inoltre un legame etilenico in meno, è maggiore di quello dell' acenaftilene. Non vi è dunque proporzionalità negli atomi del Gladstone.

L' anomalia qui deve dipendere dal comportamento speciale del nucleo saldato alla naftalina in posizione " peri ". Degno di nota è, che rimanendo intatto in ambo i casi il nucleo naftalico, l'esaltamento del potere rifrangente si mantiene sempre, ed un po' superiore a quello della naftalina.

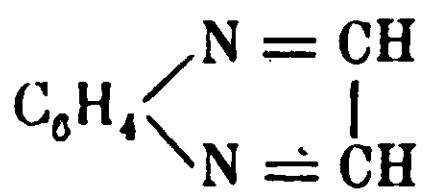
E questo, come conferma di quanto fu detto sopra, che l' aumento di rifrazione non prevedibile colle regole di Landolt e Brühl è dovuto agli atomi di carbonio impegnati per le quattro valenze ad altri atomi di carbonio con legame oleffinico.

Padova. Istituto di chimica generale della R. Università. Agosto 1900.

Nel gruppo della chinossalina;

1.ª Memoria di C. MANUELLI e M. GALLONI.

Per azione delle o. diammine aromatiche, sopra le sostanze contenenti il gruppo —CO — CO— oppure —CO — CH. Cl— Hinsberg [1] ottenne una serie di sostanze che possono riferirsi alla chinossalina, dallo stesso ottenuta per azione del gliossal sulla o. fenilendiammina

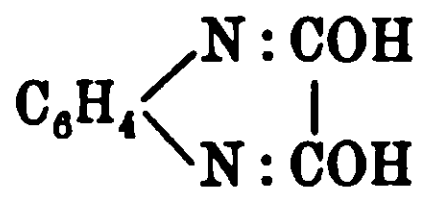


[1] Ber. XVI, 1531—XVII, 318—XVIII, 1228, 2870—XIX, 483—Ann. 237, 327—292, 245.

Dai lavori di Hinsberg appare evidente la natura terziaria degli atomi di azoto di questi composti, non essendo l'autore mai riescito a preparare derivati nitroso, acetilico o benzoilico dei suoi prodotti.

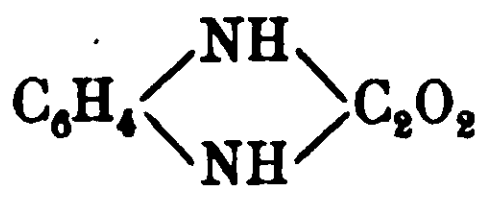
Con la sola metiltoluilchinossalina dice di aver ottenuto un derivato con acido nitroso, ma che nemmeno analizza [1]. Presenta quindi interesse lo studio dei tautomeri imidici di questi composti, e quello dei loro derivati.

Per azione dell'acido assalico sulla fenilendiammina Hinsberg ottenne la diossichinossalina alla quale dà la formula



con gli atomi di azoto terziari.

Nel 1874 Klusemann [2] per azione dell'etere ossalico sulla stessa o. fenilendiammina ottenne un prodotto che non riescì bene a purificarsi, ma che ritenne per



Nel 1896 R. Meyer ed A. Suliger per azione dell'etere ossalico sa diverse diammine prepararono le corrispondenti ossamidi [3] e tra le altre la o. fenilenossamide; le proprietà dei due corpi corrispondono a quelle della diossichinossalina di Hinsberg colla quale sono evidentemente identici.

Per ottenerne il derivato acetilico della forma tautomera imidica, abbiamo fatto reagire l'acido ossalico sulla diacetil o. fenilendiammina, ma anzichè la diacetildiossichinossalina abbiamo ottenuto la monoacetildiossichinossalina.

La ortofenilendiammina ci siamo preparata per riduzione della

(1) Ber. XIX, 488.
(2) Ber. VII, 1261.
(3) Ber. 28, 2947.

o. nitroanilina e la abbiamo acetilata con anidride acetica ottenendo così il diacetilderivato descritto da Bistrzycki ed Ulfers [1].

Acido ossalico e diacetil o. fenilendiammina.

Abbiamo riscaldato in palloncino munito di tubo a distillazione, 5 gr. di diacetilderivato con la quantità calcolata di acido ossalico deacquificato. La reazione incomincia verso 185° (temp. del bagno di lega), abbiamo mantenuta la temperatura tra 185-190° per mezz'ora cioè fino a che più nulla si sviluppava. Durante il riscaldamento distilla piccola quantità di liquido con reazione acida e che ha nettamente l'odore di acido acetico. Si sviluppa contemporaneamente dell'acido carbonico che abbiamo riconosciuto all'intorbidamento prodotto sull'acqua di barite.

Il prodotto della reazione è un liquido che per raffreddamento solidifica in una massa di colore bruno; sciolto nella minore quantità possibile di acqua bollente, cristallizza un primo prodotto in aghi bianchi, i quali dopo 3 cristallizzazioni si hanno in piccoli prismi pure bianchi fondenti a 184°.

Concentrando le acque madri dalle quali si separò il prodotto fondente a 184°, si ha una seconda cristallizzazione di aghetti bianchi sottilissimi che purificati dopo due cristallizzazioni sono puri e fondono a 174-175°.

Portando a piccolissimo volume le acque madri dalle quali si ha il secondo prodotto si ottiene per raffreddamento una terza sostanza cristallizzata pure in aghetti, che hanno grande tendenza a riunirsi tra di loro formando delle specie di piccole tavole. Purificato questo prodotto mantiene questa stessa tendenza nel modo di cristallizzare e fonde a 145°.

Monoacetilossichinossalina.

Il primo prodotto fondente a 184° è solubile in acqua alcool cloroformio ed acido acetico, pochissimo solubile in benzina ed etere.

Solubile a freddo nelle soluzioni di alcali acquose.

[1] Ber. 23, 1876.

I. G. 0,1410 di sostanza diedero 16,4 cc. di azoto a 18° ed a 765,3 mm.

II. G. 0,1406 di sostanza diedero 16,6 cc. di azoto a 18° ed a 765 mm.

III. G. 0,3544 di sostanza diedero G. 0,1200 di H_2O e Gr. 0,7620 di CO_2.

Per 100 parti si ha:

	I.	II.	III.	calcolato per $C_{10}H_8N_2O_3$
N	13,52	13,72	—	13,72
C	—	—	58,63	58,82
H	—	—	3,76	3,92

Metilbenzoimidoazolo.

Il secondo prodotto che fonde a 174-175° è solubile in acqua, pochissimo solubile in alcool ed etere. Le soluzioni di soda e potassa lo sciolgono facilmente.

I. G. 0,0750 di sostanza diedero 14 cc. di azoto a 18° ed a 751 mm.

II. G. 0,3068 di sostanza diedero G. 0,1812 di H_2O e G. 0,8158 di CO_2.

Per 100 parti si ha:

	I.	II.	calcolato per $C_8H_8N_2$
N	21,30	—	21,06
C	—	72,51	72,72
H	—	6,25	6,06

Le proprietà della sostanza coincidono son quelle del metilbenzoimidazolo ottenuto da Ladenburg per azione dell'acido acetico sull'o. fenilendiammina e dall'Hinsberg per azione dell'acetaldeide sulla stessa diammina.

Monoacetil o. fenilendiammina.

Il terzo prodotto che fonde a 145° è molto più solubile nell'acqua dei precedenti, è pure solubile in alcool ed etere.

I. G. 0,0728 di sostanza diedero 11,6 cc. di azoto a 18° ed a 757 mm.

II. G. 0,1980 di sostanza diedero G. 0,1130 di H_2O e G. 0,4626 di CO_2.

Per 100 parti si ha:

	I.	II.	calcolato per $C_8H_9ON_2$
N	18,30	—	18,66
C	—	63,83	64,00
H	—	6,34	6,60

Per dimostrare che realmente si tratta del monoacetilderivato della o. fenilendiammina l'abbiamo trasformato nel diacetilderivato, scaldando leggermente a b. m. con anidride acetica; eliminata nel vuoto l'eccesso di anidride, rimane un prodotto che cristallizza dall'acqua in ammassi di cristallini bianchi aghiformi fondenti a 186°. Le proprietà della sostanza corrispondono a quelle del diacetilderivato sopra descritto.

Variando le condizioni di esperienza si ottiene o quasi solo imidazolo o quasi sola monoacetildiossichinossalina. La reazione va nel 1° modo quando si scalda lentamente sino a 170-175° (temperatura del bagno lega) il miscuglio equimolecolare intimo di diacetil o. fenilendiammina e di acido ossalico deacquificato, e si mantiene a quella temperatura sino a cessata effervescenza.

Operando con 10 g. di diacetilderivato in circa mezz'ora la reazione è terminata. Con acqua si cristallizza l'imidazolo che si ha con un rendimento del 50 %. Concentrando le acque madri si ottiene piccola quantità di monoacetilfenilendiammina.

Si ottiene quasi esclusivamente la monoacetildiossichinossalina quando si riscalda 10 g. di diacetilfenilendiammina a 190° (temp. del bagno), ossia poco al di sopra del suo punto di fusione, e

si aggiunge a piccole dosi la quantità equimolecolare di acido ossalico anidro. La reazione avviene con una certa violenza. Continuando il riscaldamento, sempre verso 190°, la massa dapprima si fa densa e poi liquida, a questo punto la reazione è terminata; durante la reazione si sviluppano acido carbonico ed acetico. Per raffreddamento si ha una massa solida che si scioglie in acqua bollente dalla quale cristallizzano piccoli prismi bianchi fondenti a 184°. Concentrando le acque madri si ottengono piccole quantità di imidazolo e di monoacetilfenilendiammina; il rendimento è circa del 40 %.

Cloridrato della monoacetildiossichinossalina.

Sciolti 5 gr. di base in cloroformio anidro abbiamo fatto passare attraverso al liquido una corrente di acido cloridrico gassoso e secco; si ha subito un abbondante precipitato bianco cristallino che raccolto e lasciato all'aria fino a che non si sviluppa più acido cloridrico, seccato su acido solforico fonde a 176,5°.

Sciolti in acqua G. 0,3058 di sostanza corrispondono a 12,9 cc. di soluzione $N/_{10}$ di nitrato di argento.

Per cento si ha:

	trovato	calcolato per $C_{10}H_8N_2O_3 . HCl$
Cl	14,63	14,75

Questo cloridrato è solubilissimo nell'acqua, nell'alcool; bollendone le soluzioni perde acido cloridrico, lo stesso avviene lasciandolo a lungo nel vuoto su potassa. Difatti una analisi fatta dopo 24 ore di vuoto ha mostrato che il prodotto conteneva solo più il 12,56 % di cloro dopo 36 ore 12,23.

Cloroplatinato della monoacetildiossichinossalina.

Abbiamo sciolto 5 gr. di cloridrato della base nella minor quantità possibile di alcool assoluto, nella soluzione fredda abbiamo fatto gorgogliare poche bolle di acido cloridrico secco, ed aggiunto la quantità calcolata di cloruro di platino sciolto in alcool assoluto. Con etere anidro si separa una sostanza oleosa, giallo-rossa

che dopo 12 ore abbiamo trovato cristallizzata in prismetti gialli brillanti che raccolti e lavati con miscuglio di alcool ed etere, fondono a 215°.

I. G. 0,2252 di sostanza hanno dato G. 0,0520 di platino metallico.

II. G. 0,1240 di sostanza corrispondono a 8,8 cc. di soluzione $N/_{10}$ di $AgNO_3$.

Per cento si ha:

	trovato I.	trovato II.	calcolato per $(C_{10}H_8N_2O_3HCl)^2PtCl_4$
Pt.	23,09	—	23,82
Cl	—	25,63	26,04

Il prodotto non si può purificare per cristallizzazione perchè sciogliendolo a caldo nell'acqua e nell'alcool, che ne sono gli unici solventi si altera. Dall'alcool cristallizza un prodotto in aghi lunghi giallo chiari che fonde a 230°, e non contengono più 23 % di platino, ma ne contengono 28,3.

Composto con cloruro mercurico.

Sciolti G. 5 di base in acqua acida per acido cloridrico abbiamo aggiunto poco più della quantità calcolata di cloruro mercurico. Concentrando la soluzione per raffreddamento si depongono dei cristalli in forma di prismi allungati bianchi che fondono a 191-192°.

I. G. 0,5498 di sostanza scaldati con calce hanno dato G. 0,1609 di mercurio metallico. (Metodo Rose).

II. G. 0,4440 di sostanza (abbruciati con calce) diedero G. 0,1860 di AgCl.

Per cento si ha:

	trovato I.	trovato II.	calcolato per $(C_{10}H_8N_2O_3)_2HgCl_2$
Hg	29,26	—	29,45
Cl	—	10,38	10,45

La sostanza non è adunque un vero cloro mercuriato, ma un cloro mercuriato meno 2 mol. di acido cloridrico. Nella letteratura chimica sono descritti numerosi esempi di basi che direttamente si uniscono al cloruro mercurico in diverso rapporto.

Iodoetilato dalla monoacetildiossichinossalina.

Abbiamo riscaldato in tubo chiuso 2 gr. di base con un grande eccesso di ioduro di etile alla temperatura di 130° per 4 ore. Scaldando alla temperatura di 100° per 8 ore non si ebbe reazione.

Il contenuto del tubo chiuso, dopo eliminato l'eccesso di ioduro di etile, sciolto in alcool, e concentrando la soluzione alcoolica, si deposita per raffreddamento in aghi lunghi e sottili, colorati in rosso scuro, che fondono a 115°. Sono questi insolubili in acqua, solubili in alcool ed in etere.

Non siamo riusciti ad avere cristalli bianchi ne ricristallizzando il prodotto, ne trattando con carbone animale. Trattata la soluzione alcoolica con acido solforoso si ha incolora ma non si riesce più ad ottenere i cristalli di iodoetilato. Questo prodotto non è molto stabile; alla luce perde facilmente iodio.

I. Gr. 0,0683 di sostanza diedero G. 0,0528 di AgI (dopo abbruciato con calce).

II. Gr. 0,1387 di sostanza diedero 7,2 cc. di azoto a 18° da 75,57 mm.

Per cento si ha:

	trovato I.	trovato II.	calcolato per $C_{10}H_8N_2O_3(C_2H_5I)_2$
I.	48,46	—	49,24
N	—	5,96	5,42

Evidentemente il composto è un biodoetilato.

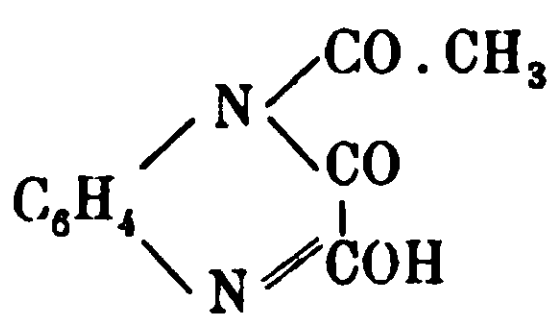
Con idrossilamina e fenildrazina, operando in condizione varie non siamo riusciti ad ottenere ne un ossima ne un fenilidrazone,

nè altri prodotti di condensazione. Parimenti risultato negativo ci diedero i tentativi per ottenere derivati con radicali acidi.

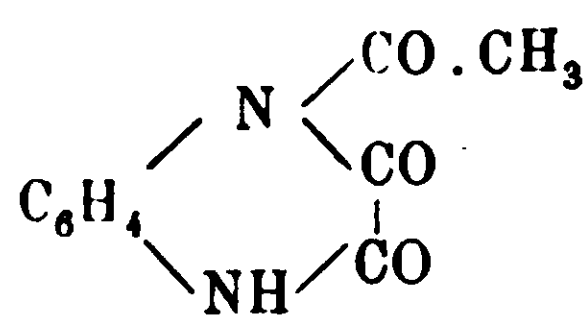
Nell'azione dell'acido nitroso abbiamo ottenuto bensì un nitroso composto, ma che non è affatto una nitroso acetildiossichinossalina, e qui ricorderemo che bollendo il cloridrato della sostanza questa si trasforma in altro prodotto, parimenti riscaldandone in soluzione alcoolica il cloroplatinato questo si altera e si ottiene un nuovo cloroplatinato contenente più cloro e più platino, fatti tutti che debbono probabilmente attribuirsi ad unica causa, e dello studio dei quali ci stiamo ora occupando.

La monoacetildiossichinossalina si scioglie bene nelle soluzioni alcaline anche fredde, e non da composti metallici insolubili, o poco solubili.

La formazione della monoacetildiossichinossalina nelle nostre condizioni di esperienza è chiarita dalla costante presenza di piccole quantità di monoacetilfenilendiammina; è questo il primo prodotto che si forma per azione di piccole quantità di acqua che si hanno per decomposizione dell'acido ossalico; per azione del calore la monoacetilfenilendiammina si trasforma nell'imidazolo, reagendo con l'acido ossalico dà l'acetilchinossalina alla quale possono spettare le due formolo



oppure



Noi diamo la preferenza alla prima formula, e perchè non ci è riescito di dimostrare la presenza del gruppo NH, e per analogia con gli altri derivati della chinossalina. L'ossidrile come gli ossidrili della diossichinossalina non dà derivati con radicali acidi.

La non reagibilità dell'ossigeno chetonico dovrà forse ricercarsi nella influenza del gruppo sostituente unito all'azoto. Continuando lo studio di questa sostanza, e di altre analoghe, che ci proponiamo di preparare, speriamo chiarire pure questo comportamento.

Roma. Istituto chimico della R. Università. Agosto 1900.

Sopra alcuni nitroderivati aromatici [1]; nota di ANGELO ANGELI e FRANCESCO ANGELICO.

(*Giunta il 9 agosto 1900*)

Alcuni anni or sono uno di noi ha dimostrato che l'idrossilammina può reagire col gruppo nitrico, in modo perfettamente analogo come col gruppo carbonilico, per dare composti nei quali un atomo di ossigeno del residuo

$$-NO_2$$

è rimpiazzato dal gruppo ossimmico:

$$\begin{array}{ccc} >CO & \longrightarrow & >C:NOH \\ -NO\{O & \longrightarrow & -NO\{NOH \end{array}$$

In tal modo partendo dagli eteri dell'acido nitrico si sono preparati i sali dell'acido nitroidrossilamminico

$$(OH).NO_2 \longrightarrow (OH).N_2O_2H\ ,$$

e dal nitrobenzolo venne ottenuto in modo perfettamente analogo il composto

$$C_6H_5.NO_2 \longrightarrow C_6H_5.N_2O_2H\ ,$$

identico con la nitrosofenilidrossilammina che Bamberger ottenne per azione dell'acido nitroso sopra la fenilidrossilammina.

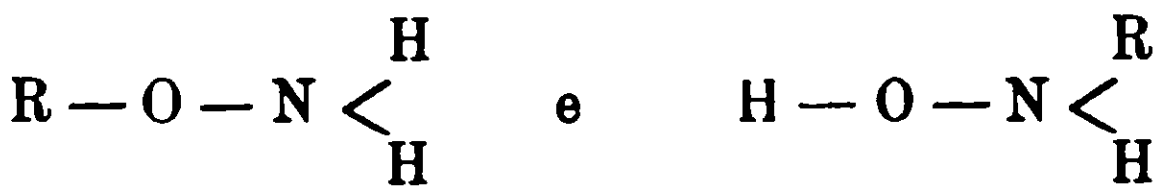
Nel caso dei composti carbonilici si ammette che la formazione dell'osaima sia preceduta da una addizione dell'idrossilammina

$$>CO \longrightarrow \quad >C<\begin{matrix}NH(OH)\\OH\end{matrix} \longrightarrow >C=NOH\ ,$$

[1] Presentata alla R. Accad. dei Lincei prima del 2 luglio 1899 (Vol. VIII, 2° Sem.).

ed un processo analogo si può supporre che avvenga anche nella reazione fra idrossilammina ed il gruppo nitrico.

Allo scopo di raccogliere dei fatti i quali possano chiarire l'andamento di questa reazione abbiamo incominciato a studiare l'azione del residuo nitrico sopra le idrossilammine sostituite:



Dalle esperienze che finora abbiamo eseguite sembra risultare che le idrossilammine della prima forma non reagiscono, a parità di condizioni, col gruppo nitrico. Così, operado con nitrato di etile e benzilidrossilammina in presenza di etilato sodico, dopo qualche tempo, la maggior parte del nitrato è trasformato in nitrito e l'idrossilammina si riottiene in gran parte inalterata. Questa esperienza dimostrerebbe che è necessaria la presenza dell'ossidrile libero nell' idrossilammina, la quale in soluzione alcalina potrebbe reagire anche secondo la forma:

Tali esperienze sono però ancora incomplete e le porteremo a termine quando i mezzi di questo laboratorio ce lo permetteranno.

In questi ultimi tempi noi abbiamo studiata l' azione dell'idrossilammina sopra un grande numero di nitrocomposti (finora derivati aromatici soltanto) allo scopo principalmente di stabilire in qual modo influisca la posizione dei radicali sostituenti e la loro natura sopra l'andamento della reazione. Nel mentre ci riserbiamo di comunicare per esteso a suo tempo la descrizione delle esperienze, fin d'ora possiamo dire che oltre alla natura ed alla posizione dei radicali sostituenti, anche il diverso carattere aromatico del residuo cui è unito il gruppo nitrico può modificare profondamente la natura dei prodotti che per mezzo di questa reazione si possono ottenere. Nel mentre infatti, operando in presenza di eti-

lato sodico, dal nitrobenzolo e dal p-nitrotoluolo p. es. si ottengono con tutta facilità i sali sodici dei composti

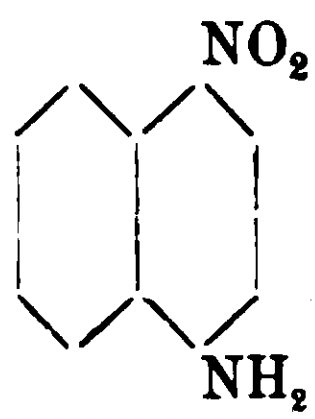
$$C_6H_5 . N_2O_2H \quad e \quad CH_3 . C_6H_4 . N_2O_2H$$

che possiedono i caratteri delle vere nitrosoidrossilammine, dalla p-nitronaftalina si ottiene una sostanza affatto diversa, pur avendo la stessa composizione dell'ossima che dovrebbe formarsi (nitroso-α-naftilidrossilammina). Operando sempre a parità di condizioni, dal liquido limpido e lievemente colorato in giallo bruno, per aggiunta di acqua, si separa una massa cristallina che viene purificata dal benzolo. In tal modo, come ultimo prodotto, in seguito a successive cristallizzazioni da questo solvente, si ottiene un composto che ha la composizione dell'ossima della nitronaftalina

$$C_{10}H_8N_2O_2$$

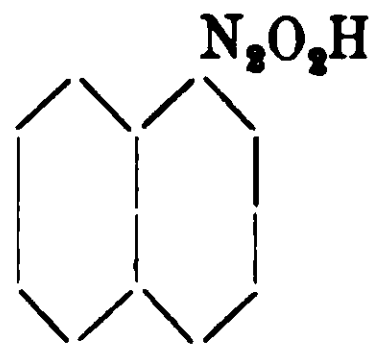
ma che possiede caratteri affatto diversi di quelli che sono comuni a questa classe di sostanze. Abbiamo detto che questa sostanza rappresenta il prodotto ultimo, giacchè un attento esame dei fatti ci ha condotto ad ammettere che esso probabilmente sia da considerarsi come un prodotto di trasformazione che subisco il composto primitivo, molto alterabile, in seguito ai trattamenti con benzolo bollente. La piccola quantità della sostanza ed i mezzi, limitatissimi di questo laboratorio non ci hanno ancora permesso di approfondire lo studio di questa trasformazione.

Il composto che in tal modo si ottiene si presenta in magnifici aghi gialli che fondono a 195^0 e per trattamento con alcali fornisce con tutta facilità 1-4-nitronaftolo. La sostanza è quindi senza dubbio la *1-4-nitronaftilammina.*



Il liquido alcalino primitivo, da cui per aggiunta di acqua venne

separato il composto, per trattamento con acidi dà una sostanza che probabilmente rappresenta la vera ossima

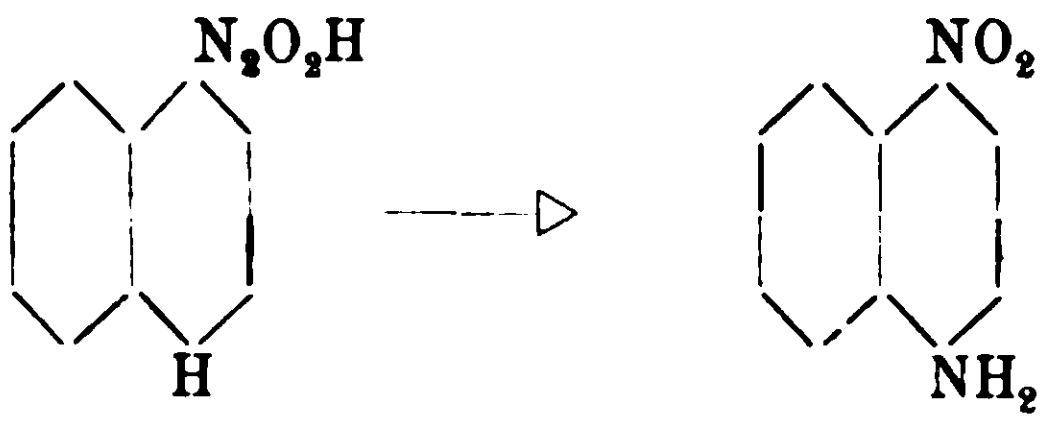


ma in causa della sua grande instabilità ancora non siamo riusciti ad isolarla allo stato di purezza.

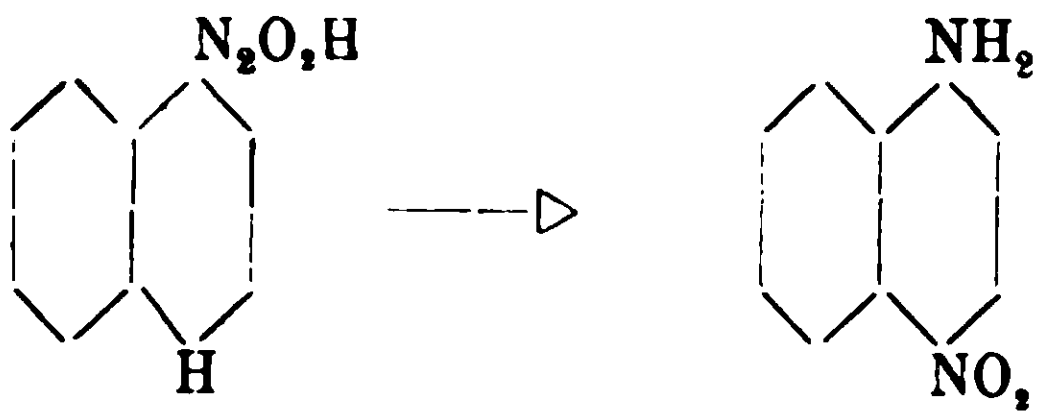
La formazione della nitronaftilammina per azione dell'idrossilammina sopra la nitronaftilina condurrebbe quasi ad ammettere che la reazione si riducesse all'eliminazione di una molecola di acqua fra l'ossidrile ossimmico ed un idrogeno aromatico (da un prodotto di addizione intermedio ?):

$$C_{10}H_7NO_2 + NH_2(OH) = C_{10}H_6(NO_2)(NH_2) + H_2O\ ;$$

noi però riteniamo che la nitronaftilammina sia da considerarsi come un prodotto di trasformazione dell' ossima che senza dubbio si forma in una prima fase:



oppure



Per decidere se la trasformazione avvenga secondo l'uno o l'altro di questi schemi sarà necessario partire da nitronaftaline sostituite.

Per quanto di indole molto diversa, tuttavia questa reazione

presenta una certa analogia con quella trasformazione che subiscono le chetossime, e che è nota col nome di trasformazione di Bekmann.

Le ossime infatti possono dare ammidi, isomere:

$$> CO \longrightarrow > C = NOH \longrightarrow -CO-NH- \; ;$$

dalla nitronaftalina invece, per azione dell' idrossilammina, si forma la nitronaftilammina:

$$-NO_2 \longrightarrow -NO(NOH \longrightarrow -NO_2NH_2-$$

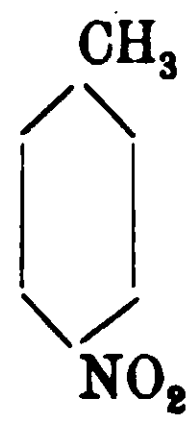
Nel primo caso ricompare il carbonile chetonico primitivo e nel secondo si rigenera il residuo nitrico.

Approfittiamo di questa occasione per accennare ad un'altra reazione che nel corso di queste ricerche abbiamo potuto notare studiando alcuni omologhi del nitrobenzolo.

È noto che per azione dell'acido nitrico sopra gli omologhi del benzolo a catene laterali alifatiche, si ottengono nitrocomposti nei quali il residuo nitrico è situato nel nucleo aromatico e che per azione dell'acido nitroso queste catene rimangono inalterate.

Noi abbiamo invece trovato che operando in soluzione alcalina l'andamento della reazione è molto diverso e che l' acido nitroso può reagire con tutta facilità sulle catene alifatiche lasciando intatto il rimanente del nucleo aromatico.

Così per esempio citeremo il p-nitrotoluolo



Per azione del nitrito d' amile in presenza di etilato sodico [1],

[1] È probabile che in una prima fase si formi un prodotto di addizione del nitrito con l'alcoolato (derivato dell'acido ortonitroso):

$$(RO)NO + RONa = (RO)_2N(ONa)$$

e che poi questo reagisca con il metilene per dare il sale dell'ossima:

$$> CH_2 + (RO)_2N(ONa) = > C = NONa + 2\,ROH \; .$$

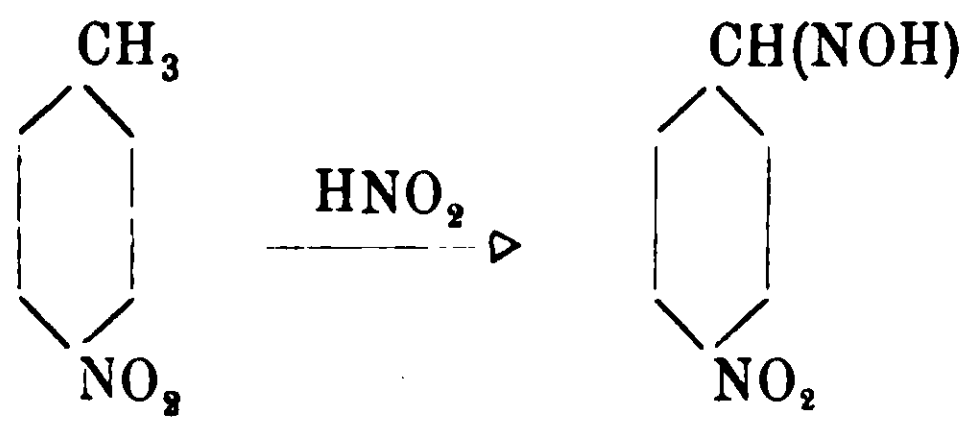
questa sostanza fornisce con tutta facilità un composto

$$C_7H_6N_2O_3$$

solubile negli alcali, che fonde a 133° e che per trattamento con acidi minerali diluiti fornisce p-nitrobenzaldeide: per ossidazione con acido cromico dà acido p-nitrobenzoico. La sostanza ottenuta è quindi *l'ossima della p-nitrobenzaldeide*

$$C_6H_4.(NO_2).CH:NOH$$

e la sua formazione si potrà rappresentare per mezzo dello schema:



Questo fatto è senza dubbio da attribuirsi al residuo nitrico, la cui presenza impartisce una grande mobilità agli atomi di idrogeno del gruppo metilico.

Che i residui negativi, quali p. e. il carbonile, il carbossile etc. possano impartire al metile ed al metilene, nei composti alifatici, la proprietà di venir trasformati in isonitrosocomposti per azione dell'acido nitroso:

$$-CO-CH_2- \longrightarrow -CO-C(NOH)-$$

è noto da lungo tempo in seguito alle ricerche di V. Meyer, di L. Claisen e sopratutto di Adolfo von Baeyer. V. Meyer ha pure dimostrato che anche i nitroderivati alifatici, per azione dell'acido nitroso, dànno gli acidi nitrolici:

$$>CH_2.NO_2 \longrightarrow =C\begin{cases} NOH \\ NO_2 \end{cases};$$

In questo caso però il residuo dell'acido nitroso si porta allo

stesso atomo di carbonio cui è unito il gruppo nitrico. Le reazioni da noi studiate sono di indole affatto diversa, perchè il gruppo metilico è separato dal residuo nitrico dall'intero anello aromatico.

Palermo. Lab. di chim. farmaceutica, giugno 1899.

Sugli spettri di assorbimento degli acidi cloranilico bromanilico e dei loro sali alcalini;

nota del D.r CARLO FIORINI.

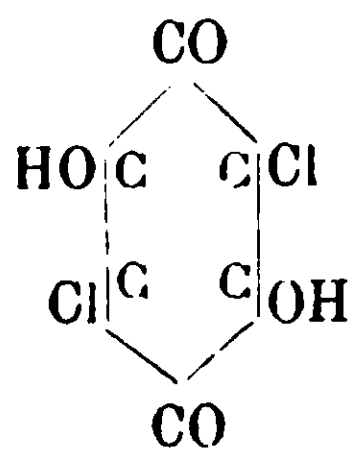
(*Giunta il 5 settembre 1900*)

La colorazione delle soluzioni di elettroliti secondo la teoria della dissociazione elettrolitica è una proprietà la quale dipende dalla somma del colore delle molecole non dissociate e degli ioni. Cosicchè se la molecola non dissociata o i suoi ioni fossero incolori, dall'intensità colorante si potrebbe apprezzare subito il grado di dissociazione. Però casi così netti si verificano assai raramente, cosicchè gli studi diretti a provare sperimentalmente la proporzionalità fra i due fenomeni, cioè intensità colorante e dissociazione, hanno dato risultati spesso incerti appunto per la partecipazione al colore della molecola non dissociata, della quale non è sempre possibile apprezzare il contributo portato alla colorazione della soluzione, come appare dagli studi di Knoblauch (1) Ostwald (2) Magnanini (3) Wagner (4) Carrara e Minozzi (5).

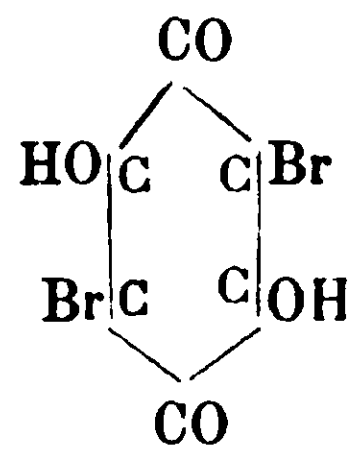
Ho creduto utile di portare un modesto contributo alla tanto dibattuta questione studiando gli spettri di assorbimento degli acidi cloranilico e bromanilico e dei loro sali alcalini in confronto con la conducibilità elettrica delle loro soluzioni.

Questi acidi hanno la costituzione seguente:

(1) Wied. Ann. Bd. XLIII, pag. 738, 1891.
(2) Zeitschr. f. physik. Chem., 9, p. 579, 1892.
(3) Gazz. chim. ital., Annate 1892, 1893, 1894, 1895, 1896.
(4) Zeitschr. f. physik. Chem. 12, pag. 314, 1893.
(5) Gazz. chim. it., XXVII, II, 1897.



Acido cloranilico



Acido bromanilico

e, secondo le misure di conducibilità fatte da C. Barth per incarico di Hantzsch [1] sull'acido cloranilico e sull'acido nitranilico, sarebbero degli acidi abbastanza forti, ma più il secondo che il primo. Oltre a ciò avrebbero la proprietà, interessante per lo studio che mi ero proposto, che le soluzioni degli acidi per neutralizzazione perdono l' intensità colorante in modo molto sensibile, pur mantenendo lo stesso colore. Questa scolorazione avviene tanto se si neutralizza con soda che con potassa, ma è più forte con l'acido cloranilico che con il bromanilico. Facendo delle misure con un semplice colorimetro ho potuto misurare che la diluizione alla quale bisogna portare la soluzione dell'acido perchè abbia la stessa intensità colorante del sale è la seguente:

Soluzioni contenenti gr. 0,0544 $^0/_0$ di acido cloranilico salificato hanno la stessa intensità colorante di una soluzione contenente gr. 0,0155 di acido puro cioè 2,5 volte maggiore del precedente.

Soluzioni contenenti gr. 0,0776 $^0/_0$ di acido bromanilico salificato hanno la stessa intensità colorante di soluzioni contenenti gr. 0,03104 di acido puro cioè 1,5 volte maggiore.

Gli acidi cloranilico e bromanilico furono da me preparati e mi assicurai con l'analisi della loro purezza.

Le misure quantitative dell'intensità colorante furono fatte con uno spettrofotometro di Hüfner-Albrecht il quale era stato graduato con una curva di più di 12 punti appartenenti alle righe più ben definite degli spettri dell'idrogeno, del sodio litio - tallio - rame - mercurio - zinco - stronzio.

Gli spettri di assorbimento degli acidi e dei loro sali non offrono alcuna stria caratteristica, ma un assorbimento in tutto lo spettro col massimo nel verde e nel violetto.

[1] Berichte 25°, pag. 837.

Le regioni spettrali esaminate furono nel rosso fra $\lambda = 650$ e $\lambda = 613$, nel giallo fra $\lambda = 578$ e $\lambda = 567$, nel verde fra $\lambda = 516{,}8$ e $\lambda = 501{,}6$, nel violetto fra $\lambda = 474$ e $\lambda = 463$.

Come è noto nelle misure spettrofotometriche si misura ε cioè il coefficiente di estinzione o di affievolimento ottenuto per mezzo della rotazione di un nicol analizzatore.

Così se φ è l'angolo letto sul cerchio, I' è l'intensità della luce residua, se quella entrata è eguale ad uno si ha la relazione seguente:

$$I' = \cos^2 \varphi$$
$$\log I' = 2 \log \cos \varphi$$
$$\varepsilon = -\log I'$$
$$\varepsilon = -2 \log \cos \varphi$$

dalla quale si ricava il valore di ε.

Ho esaminato diverse soluzioni, ma non ho potuto misurare il coefficiente di estinzione di soluzioni più concentrate di 0,1088 % per la piccola solubilità della sostanza. V rappresenta il numero di litri in cui è sciolta la grammimolecola; ecco ora i valori di ε per le lunghezze d'onde esposte:

Acido cloranilico.

v	λ 650—λ 613	λ 578—λ 567	λ 516,8—λ 501,6	λ 474—λ 463
192	0,96452	2,2535	2,45806	2,65922
384	0,52198	1,31914	1,68984	1,10708
768	0,22602	0,60558	0,70094	0,47564
1536	—	—	0,17772	0,18152

Cloranilato potassico.

192	0,17594	0,59552	0,94238	0,62296
384	—	0,31022	0,38628	0,18740
768	—	—	0,15796	—
1536	—	—	—	—

Cloranilato sodico.

v	λ 650—λ 613	λ 578—λ 567	λ 516,8—λ 501,6	λ 474 - λ 463
192	0,17666	0,59596	0,94732	0,61980
384	—	0,30920	0,38900	0,18796
768	—	—	0,15762	—
1536	—	—	—	—

Acido bromanilico.

192	0,96378	2,24010	2,45380	2,83162
384	0,5I356	1,26996	1,69334	1,34080
768	0,21412	0,61398	0,95802	0,61442
1536	—	—	0,30990	0,18152

Bromanilato potassico.

v	λ 654—λ 613	λ 578—λ 567	λ 516,8—λ 501,6	λ 474—λ 463
192	0,43242	1,79590	2,42864	1,67080
384	0,19152	0,72992	1,15444	0,76732
768	—	—	0,44108	0,30970
1536	—	—	—	—

Bromanilato sodico.

192	0,43342	1,79788	2,44534	1,67080
384	0,19040	0,72886	1,14620	0,77120
768	—	—	0,44108	0,32048
1536	—	—	—	—

Come è noto dal coefficiente d'estinzione ε sopra esposto si ha il rapporto di assorbimento A quando si conosca la concentrazione C per mezzo della relazione $A = \frac{C}{\varepsilon}$ da cui volendo si può calcolare $C = A\varepsilon$, la concentrazione ignota quando si conosca il coefficiente di assorbimento ε e il rapporto di assorbimento.

Questo valore di A dovrebbe essere entro certi limiti indipendente della concentrazione e dipendente dalla lunghezza d'onda.

Ecco i valori che ho avuto per gli acidi.

A

Acido cloranilico.

C in 100 cc.	λ 650—λ 613	λ 578—λ 567	λ 516,8—λ 501,6	λ 474—λ 463
0,1088	0,001128	0,0004828	0,0004426	0,0004091
0,0544	0,001043	0,0004123	0,0003219	0,0005080
0,0272	0,001203	0,0004491	0,0003881	0,0004543
0,0136	—	—	0,0007652	0,0007492

Acido bromanilico.

0,1088	0,001610	0,0006928	0,0006324	0,0005480
0,0544	0,001546	0,0005971	0,0004583	0,0005788
0,0272	0,001812	0,0006319	0,0004050	0,0006318
0,0136	—	—	0,0006258	0,001069

Bisogna però notare che le differenze maggiori si riscontrano nelle maggiori diluizioni e nelle regioni spettrali verde e violetta dove si ha una maggiore difficoltà nell'apprezzare il valore spettrofotometrico della luce assorbita da soluzioni così diluite.

Ho fatto anche misure di conducibilità elettrica di questi acidi e dei loro sali col solito metodo.

v è il numero di litri in cui è sciolta la grammomolecola.
μ_v la conducibilità molecolare e
α il grado di dissociazione.

v	Acido cloranilico		Cloranilato sodico		Cloranilato potass.	
	μ_v	α	μ_v	α	μ_v	α
192	369,09	0,525	175,05	0,863	215,49	0,877
384	432,43	0,573	186,22	0,918	222,16	0,920
768	479,82	0,636	192,56	0,950	233,70	0,951
1536	514,25	0,681	196,53	0,969	243,05	0,985
3072	544,24	0,721	202,69	—	245,71	—
6144	555,65	0,736	—	—	—	—
∞	754,09	—	202,69	—	245,71	—

v	Acido bromanilico		Bromanilato sodico		Bromanilato potass.	
	μ_v	α	μ_v	α	μ_v	α
192	493,54	0,566	217,28	0.679	254,3	0,722
384	547,59	0,628	248,46	0,776	285,0	0,807
768	600,05	0,688	284,46	0,889	311,2	0,883
1536	658,07	0,755	307,37	0,961	338,6	0,961
3072	712,71	0,818	319,83	—	352,15	—
6144	746,93	0,857	—	—	—	—
∞	871,23	—	319,83	—	352,15	—

Nel confronto fra i valori dei coefficienti di estinzione con il grado di dissociazione appare che alla piccola intensità colorante dei sali corrisponde un grado elevato di dissociazione, mentre per gli acidi si ha una forte intensità colorante che corrisponde ad un grado di dissociazione molto minore.

Per esempio nell'acido cloranilico per un aumento di 192 nella diluizione (valori di v) si ha un aumento nella dissociazione dell' 8,3 per 100, a cui corrisponde una diminuzione nel coefficiente di estinzione del 41 % nella regione spettrale λ 578 — λ 567; invece il sale sodico nelle stesse condizioni, dove per la più progredita dissociazione l'aumento apportato dalla diluizione è solo del 6 %, la diminuzione del coefficiente di estinzione è del 48 %.

Sarebbe dunqne la molecola non dissociata quella che porterebbe un maggior contributo di colorazione, mentre gli ioni sono colorati in grado molto minore, e infatti mentre nell'acido cloranilico abbiamo dissociato circa il 52 %, il sale sodico è dissociato all' 86 % l' intensità colorante, come si disse precedentemente; è più che doppia nell'acido in confronto al sale.

Però non conoscendosi il contributo di colorazione portato dagli ioni non è possibile calcolare quantitativamente il rapporto fra i due elementi colorati delle soluzioni.

Fra le ipotesi possibili sulla colorazione propria del sale si potrebbe fare quella di supporre che si dovesse ancora alla molecola non dissociata dell'acido il quale potrebbe essersi formato per parziale idrolisi del sale stesso. Io credo però che questa ipotesi sia poco attendibile perchè gli acidi cloranilico e bromanilico sono acidi energici e inoltre gli aumenti nelle conducibilità molecolari dei sali dovrebbero essere molto più elevate.

Chiudo il presente lavoro col ringraziare sentitamente il prof. Nasini, nel cui laboratorio ho eseguito le ricerche e il D.r Carrara per i consigli e gli aiuti dei quali mi fu largo.

Padova. Istituto di Chimica Generale della R. Università.

Contributo all' analisi quantitativa delle acque litinifere; Confronto del metodo spettroscopico cogli altri più usati;

nota del dott. G. RANZOLI [1].

(Giunta il 5 settembre 1900)

È noto come la determinazione quantitativa esatta del litio nelle acque minerali presenti delle grandi difficoltà sia per la quantità piccola in cui la litina generalmente si trova, sia per la presenza di notevoli quantità di sali alcalini, di calcio e di magnesio, coi quali ultimi il litio presenta alcune reazioni analoghe.

D' altra parte la determinazione della litina è assai importante per il fatto che il contenuto in sali di litio impartisce all' acqua preziose qualità terapeutiche; è quindi interessante tanto dal punto di vista scientifico che terapeutico vedere quali sieno i metodi più raccomandabili per la determinazione dell'importante elemento.

I metodi ponderali che generalmente si usano per la determinazione del litio nelle acque sono tutti affetti da cause d' errore principalmente dipendenti da un lato, dalla difficoltà di separare completamente il magnesio dal litio e dall' altro dalle perdite generate dai necessari innumerevoli lavaggi. Queste cause d'errore si accentuano in quei casi in cui la proporzione del litio è minima in confronto a quella degli altri elementi.

Come è noto i principali metodi di determinazione per pesata del litio nelle acque, sono i seguenti:

[2]) Metodo di Frescnius-Mayer: il litio viene separato facendo l'estratto etereo-alcoolico del cloruro e precipitandolo poi sotto forma di fosfato.

[3]) Metodo Fresenius: questo metodo è applicabile nel caso in cui il litio si trovi misto a grandi quantità di cloruri di potassio e sodio, ma non di calcio e magnesio; il metodo si fonda sulla

(1) Estratto dalla tesi di laurea in Chimica e Farmacia.

(2) Fresenius: Traité d'analyse chimiqne quant., p. 752 — Mayer: Ann. der Chem. und Pharm. XCVIII; 195.

(3) Fresenius: Zeitsch. für Analyt. Chemie, **22**; 82.

maggior solubilità in acido cloridrico del cloruro di litio in confronto alla solubilità degli altri cloruri alcalini.

[1]) Metodo Classen: il metodo è molto analogo a quello di Fresenius, senonchè il litio viene determinato sotto forma di solfato.

[2]) Metodo Rose: in questo metodo il litio viene separato allo stato di cloruro o di nitrato col miscuglio etereo-alcoolico.

[3]) Metodo Carnot: questo metodo si fonda sulla differente solubilità del fluoruro di litio in confronto a quella degli altri fluoruri alcalini; il fluoruro di litio separato si trasforma poi in solfato.

[4]) Metodo Rammelsberg: il litio viene pesato direttamente come cloruro.

[5]) Metodo Gooch: si fonda sulla solubilità del cloruro di litio in alcool amilico anidro di fronte alla insolubilità degli altri cloruri alcalini.

[6]) Metodo Bunsen: Si precipita prima il potassio sotto forma di cloroplatinato, poi nel miscuglio pesato di cloruro di sodio e di litio si dosa il cloro.

Questi sono i principali metodi per pesata coi quali si usa determinare il litio; tutti, come ho già avuto occasione di dire, sono affetti più o meno da cause d'errore, come lo dimostreranno anche in seguito le mie esperienze.

Un metodo invece che, opportunamente modificato, può assai bene servire alla determinazione quantitativa del litio nelle acque, è il metodo spettroscopico. I primi tentativi di determinazione del litio col metodo spettroscopico sono dovuti al Truchot ([7]); i tentativi del Truchot se non furono suscettibili di immediata applicazione hanno però sempre un valore perchè primi diedero l'idea della determinazione spettroscopica. Nel 1875 il Ballmann, raccogliendo l'idea del Truchot propose un metodo di determinazione il quale fu fecondo di utili risultati ([8]).

([1]) Classen: Trattato d'analisi quantitativa.
([2]) Rose: Traité d'analyse chim. quantit., vol. II, p. 19.
([3]) Carnot: Bulletin de la Societé chim. do Paris, serie 3ª, p. 28.
([4]) Rammelsberg: Zeitsch. für anal. Chem., vol. 26, p. 355, 1887.
([5]) Gooch: Zeitsch. für anal. Chem., vol. 26, p. 354, 1887.
([6]) Bunsen: Zeitsch. für anal. Chem., vol. 26, p. 355, 1887.
([7]) Truchot: Comptes rendus, vol. 78. Anno 1874.
([8]) Ballmanu: Jahresb. der Chem. 1875.

Ecco il principio del metodo: si diluisce una soluzione qualsiasi di cloruro di litio a poco a poco con quantità note di acqua fino a che, osservando allo spettroscopio, la riga "Li [α]" sparisce. Teoricamente questo limite dovrebbe rimanere costante per la medesima quantità di cloruro di litio sciolto nella stessa quantità d'acqua; praticamente invece esso oscilla, quantunque in limiti molto ristretti. Una volta ottenuta questa soluzione limite nella quale la riga "Li [α]" sparisce per una determinata quantità di cloruro di litio, si può dosare il litio in un'altra soluzione di contenuto qualsiasi. La determinazione si riduce quasi ad una titolazione nella quale la soluzione limite dà i termini noti di paragone, mentre lo sparire della riga "Li [α]" serve come limite della reazione. Supponiamo per es. (prendo i dati del Ballmann stesso) che dalla soluzione limite fatta risulti che gr. 0,001 di LiCl richieda cc. 3345 di soluzione per non dar più la riga allo spettroscopio, allora potremo subito dire che se si diluisce una soluzione qualsiasi di LiCl fino allo sparire della riga "Li [α]", in ogni 3345 cc. di essa è contenuto gr. 0,001 di cloruro di litio. Il calcolo risulta allora semplicissimo: supponiamo che 80 cc. di una soluzione a contenuto ignoto debbano esser diluiti a 10875 cc. perchè la riga sparisca; diremo allora

$$10875 : x = 3345 : 0{,}001$$

e $x = \frac{10875 \times 0{,}001}{3345} =$ gr. 0,0032 in 80 cc. di soluz. incognita.

Come si vede il metodo è semplicissimo, soltanto abbisogna di alcune precauzioni cui accennerò in seguito.

I professori Tassinari e Marchetti primi usufruirono della reazione del litio alla fiamma nell'analisi dell'acqua minerale di Uliveto, da loro eseguita nell'anno 1879. Essi immaginarono un ingegnoso metodo, diverso da quello del Ballmann, che nelle mani del principe degli analisti italiani dette resultati ottimi.

Il Bell [1] propose più tardi un metodo del tutto analogo a quello del Ballmann per la determinazione spettroscopica del litio. Il Föhr [2] ammette l'esattezza del metodo Ballmann, senonchè,

[1] Bell: Chem. Centr. blatt, vol. 16, p. 659, 1885.

[2] Föhr: Zeitsch. für anal. chem., vol. 26, p. 79, 1887.

invece di prendere come soluzione limite quella per cui la riga Li [α] sparisce, prende una soluzione al momento in eui comincia a rendere visibile la riga stessa. Il calcolo anche qui è semplicissimo come vedremo.

I metodi Ballmann e Föhr sono senza dubbio ottimi per esattezza e rapidità, ma diventano assai meno sensibili quando assieme a quelli del litio si trovino sali di sodio e di calcio. In queste condizioni la reazione del litio risulta indebolita per l'acqua minerale, mentre ciò non avviene per la soluzione di confronto. I professori signori Nasini ed Anderlini (1) introdussero nel metodo Ballmann-Föhr una modificazione che rende il metodo stesso suscettibile di grande esattezza ed assai bene applicabile all'analisi delle acque. La modificazione consiste nel preparare una soluzione di confronto che oltre a cloruro di litio, contenga anche cloruro di sodio, di calcio e di potassio nelle proporzioni in cui si trovano nell'acqua minerale. In tal modo l'acqua minerale e la soluzione di confronto si trovano nelle identiche condizioni. Questa modificazione, utilmente sperimentata dai professori Nasini ed Anderlini nell'analisi delle acque di Abano e di Salsomaggiore, rende il metodo veramente esattissimo, come vedremo.

Ho già accennato come sieno necessarie nella pratica del metodo Ballmann-Föhr alcune precauzioni che sono prescritte dal Ballmann stesso; di queste parlerò ora un po' dettagliatamente perchè esse sono assolutamente indispensabili per l'esattezza dei risultati.

Anzitutto la lampada Bunsen deve essere posta dinanzi alla fessura dell'apparecchio spettrale in modo da ricoprirla col mezzo della fiamma ed in questa posizione deve essere fissata; la fessura non deve essere troppo stretta e va tenuta sempre costante per tutta la durata dell'esperienza. Si fissa pure il sostegno che deve portare il filo di platino in modo che la sua altezza corrisponda alle condizioni migliori per l'esperienza. Il filo di platino è utile sia foggiato a spirale e si prepara nel seguente modo: si gira il filo (di media grossezza) per un'estremità intorno ad una vite del diametro da 2 a 2,5 mm., mentre l'altra estremità è fissata ad un bastoncino di vetro. La spirale così ottenuta, egualmente

(1) Nasini e Anderlini: Gazz. chim. it., vol. 24, parte I, 1894 e vol. 30, parte I, 1900.

larga in tutte le sue parti, viene schiacciata in direzione del suo asse e rappresenta così un piccolo cilindro vuoto; siccome col continuato arroventamento la spirale si allunga, così prima di usarla si deve misurare esattamente la sua lunghezza che deve rimanere costante.

È consigliabile una spirale di sei anse circa; la spirale, dopo essere stata immersa nel liquido, va avvicinata con ogni cautela alla fiamma in modo da evaporar l'acqua quasi completamente. È consigliabile inoltre di non diluire mai tutto l'intiero saggio primitivo, poichè già per un piccolo contenuto in litio si dovrebbe condurre la diluizione a parecchi litri e la necessaria agitazione dopo ogni diluizione sarebbe ben presto resa impossibile. Con queste precauzioni il metodo Ballmann-Föhr è veramente ottimo.

Espongo ora le mie esperienze che hanno per iscopo di confrontare tra loro i metodi ponderali più usati col metodo spettroscopico e di mostrare come quest'ultimo, colla modificazione dei professori Nasini e Anderlini, sia di gran lunga superiore agli altri tutti.

Premetto anzitutto che nelle mie esperienze ho adoperato del cloruro di litio da me purificato per ripetute estrazioni con alcool ed etere; esso era completamente privo di altri sali alcalini, di sali di calcio, magnesio ecc., e risultava anche purissimo dal contenuto in cloro ed in litio da me determinato quantitativamente.

Io preparai un'acqua minerale artificiale contenente cloruro di sodio, di potassio, di calcio, di magnesio e di litio presso a poco nelle stesse proporzioni dell'acqua minerale di Salsomaggiore, secondo l'ultima analisi dei professori Nasini ed Anderlini, e su quest'acqua eseguii le mie esperienze. Eccone la composizione:

In 1000 cc. di soluzione:

$NaCl$	gr.	100,0000
$CaCl_2$	„	10,0000
$MgCl_2$	„	5,0000
KCl	„	5,0000
$LiCl$	feci variare il contenuto per esperimentare la sensibilità del metodo.	

Ho seguito nell'analisi i metodi ponderali più usati fra quelli che ho esposto in principio e poi naturalmente il metodo spettroscopico. Espongo brevemente i risultati dei metodi ponderali, nei

quali mi attenni sempre scrupolosamente alle norme prescritte; mi estenderò invece un po' di più sul metodo spettroscopico.

Metodo del Mayer

Determinazione del litio sotto forma di fosfato.

Analisi	LiCl contenuto	LiCl trovato	% trovato	errore %	errore medio %
I	0,4905	0,47576	96,59	3,41	3,053
II	0,2452	0,2355	96,04	3,96	
III	0,5200	0,5026	96,60	3,40	
IV	0,5200	0,5078	97,65	2,35	

Metodo del Carnot

Determinazione del litio sotto forma di solfato.

I	0,5200	0,4780	91,90	8,10	7,925
II	0,5200	0,4797	92,25	7,75	

Metodo del Gooch

Determinazione del litio sotto forma di solfato.

I	0,5200	0,4907	94,36	5,64	5,045
II	0,5200	0,4969	95,55	4,45	

Metodo del Föhr

Incominciai col preparare una soluzione di confronto contenente gr. 0,0648 di LiCl in 500 cc. Di questi ne prelevai 50 e li portai a 2000 cc.; quest' ultima soluzione conteneva quindi gr. 0,00000324 di LiCl per ogni cc.

Dell' acqua minerale solita prelevai 100 cc. che portai poi a 500 cc.; presi di questi 50 cc. e li diluii a 2000. Ogni cc. di questa soluzione conteneva quindi gr. 0,0000027 di cloruro di litio.

Misi la soluzione di confronto in una buretta e la feci gocciolare a poco a poco in un bicchiere contenente 50 cc. di acqua distillata fino a che (seguendo in tutto e per tutto le norme dettate dal Ballmann) mi s' incominciò ad accennare allo spettroscopio la riga " Li [α] ". Notai il numero di cc. caduti dalla bu-

retta nei 50 cc. d'acqua e poi ripetei la stessa operazione con l'acqua minerale, ottenni i seguenti risultati:

in 50 cc. d'acqua distillata bisogna far cadere 18,5 cc. della *soluzione di confronto* per aver traccie della riga " Li [α] ".

in 50 cc. d'acqua distillata bisogna far cadere 25,3 cc. *dell'acqua minerale* per aver traccio ecc.

Dopo quest'operazione semplicissima si procede al calcolo:

Soluzione di confronto: si trova che in 50 + 18,5 = 68,5 cc. sono contenuti 18,5 × 0,00000324 = 0,00005994 gr. di cloruro di litio.

in 1 cc. della soluzione del bicchiere son contenuti

gr. 0,00005994 : 68,5 = 0,000000875 gr. di LiCl.

Acqua minerale: in ogni cc. della soluzione del bicchiere (50 + 25,3 = 75,3 cc.) dev'essere contenuta la stessa quantità di LiCl che in ognuno dei 68,5 della soluzione di confronto, cioè gr. 0,000000875; infatti perchè le due soluzioni dieno la stessa reazione allo spettroscopio è necessario che contengano in volumi eguali la stessa quantità di LiCl; quindi

gr. 0,000000875 in 1 cc.

gr. 0,000000875 × 75,3 = 0,000065887 = gr. di LiCl contenuti nei 25,3 cc. dell'acqua miner. .

gr. 0,000065887 : 25,3 = 0,0000026039 = gr. di LiCl contenuti in 1 cc. di acqua minerale diluita a 2000.

gr. 0,0000026039 × 2000 = 0,0052078 = gr. LiCl contenuti nei 2000 cc.

gr. 0,0052078 × 100 = *0,52078* = gr. LiCl contenuti nel litro primitivo d'acqua minerale.

Infatti come abbiamo visto l'acqua minerale era stata diluita 100 volte. Quindi:

LiCl contenuto	LiCl trovato
gr. 0,540	gr. 0,52078

Con questo metodo feci parecchie analisi di cui riassumo qui i risultati:

Metodo Föhr

Determinazione spettroscopica del litio sotto forma di cloruro.

Analisi	LiCl contenuto	LiCl trovato	% trovato	errore %	errore medio %
I	0,5400	0,52078	96,45	3,55	4,153
II	0,5400	0,51688	95,71	4,29	
III	0,5400	0,5151	95,38	4,62	

Come si vede anche con questo metodo si fanno degli errori, ed è necessaria la modificazione Nasini-Anderlini per avere buoni risultati. Ho eseguito quindi alcune analisi col metodo Föhr modificato: le modalità ed il calcolo sono identiche al metodo originale. Senonchè ho preparato una soluzione di confronto la quale oltre il cloruro di litio conteneva anche cloruro di sodio, di calcio e di potassio in quantità tale da corrispondere alla dose di questi medesimi cloruri nell'acqua minerale. In tal modo la soluzione di confronto e l'acqua minerale si trovano, rispetto alla reazione alla fiamma, nelle identiche condizioni come ho già avuto occasione di dire. Si vede subito dal risultato delle analisi che espongo quanto sia opportuna tale modificazione.

Metodo Föhr modificato da Nasini e Anderlini

Analisi	LiCl contenuto	LiCl trovato	% trovato	errore %	errore medio %
I	0,5400	0,53612	99,28	0,72	0,365
II	0,5400	0,53914	99,83	0,17	
(1) III	0,2700	0,2708	100,29	0,29	
(1) IV	0.189	0,18953	100,28	0,28	

Le conclusioni che si possono trarre dai risultati delle mie esperienze appaiono molto chiare, specialmente se si osserva la

(1) Queste due ultime soluzioni vennero preparate da altri in laboratorio in modo che a me era rimasta incognita prima dell'analisi la quantità di cloruro di litio aggiunta.

tabella seguente in cui sono raccolti gli errori medi di cui sono suscettibili i diversi metodi.

Metodo	Errore medio %
Mayer	3,053
Carnot	7,925
Gooch	5,045
Föhr	4,153
Föhr modificato	0,365

Da essa appare come la modificazione proposta dai professori Nasini ed Anderlini al metodo di Föhr abbia, si può dire, risolta la difficile questione della determinazione quantitativa del litio nelle acque molto mineralizzate. Il metodo richiede delle cure assai scrupolose, ma ha i grandi vantaggi di essere esatto, rapido ed economico, ciò che non può dirsi dei metodi per pesata.

Prima di chiudere questa nota ringrazio vivamente il prof. Nasini nel cui Istituto furono eseguite queste ricerche, ed il Dottor Carrara che mi fu prodigo sempre di consiglio ed aiuto.

Padova. Istituto di chimica generale della R. Università. Agosto 1900.

Soluzioni solide e miscele isomorfe fra composti a catena aperta, saturi e non saturi;

nota 2ª di G. BRUNI e F. GORNI.

(*Giunta il 6 settembre 1900*).

Esponiamo in questa Nota il seguito nelle nostre ricerche intorno alla formazione di soluzioni solide fra composti organici di analoga costituzione. Abbiamo con esse cercato di estendere le nostre cognizioni intorno al comportamento di questi corpi, sia per confermare le regole già trovate con altri esempi, sia per vedere fino a quali limiti possa estendersi la loro validità. Queste ricerche non sono ancora completate, ma diamo qui i risultati fiuora ottenuti.

I. Abbiamo voluto verificare se le relazioni di isomorfismo che si hanno fra stilbene e dibenzile, si verifichino anche fra i loro omologhi: come tali abbiamo scelto il p.p.dimetilstilbene ed il p.p.dimetildibenzile.

Il p.p.-dimetildibenzile fu preparato col metodo recentemente indicato da Moritz e Wolffenstein (1), cioè facendo bollire per alcune ore p.xilolo con una soluzione acquosa di persolfato potassico. Noi abbiamo anzi avuto rendimenti migliori di quelli indicati dai suaccennati autori, avendo avuto circa il 35 % del teorico in dibenzile, e solamente traccio di aldeide toluica. Il p.p.dimetildibenzile cristallizzato dall'alcool fondeva a 82°.

Il p.p.dimetilstilbene ci fu favorito dal prof. dott. Karl Elbs (2) che pel primo lo preparò. Fondeva a 177°.

Come era a prevedersi, sciogliendo quest'ultimo prodotto che fonde più alto nel primo, si ha un innalzamento del punto di congelamento.

Concentrazione	Inalzamento termometrico
0,213	0°,05
0,609	0 ,15
1,494	0 ,26
2,794	0 ,42
5,198	0 ,52

L'isomorfismo esistente fra stilbene e dibenzile si ritrova, quindi, anche fra i loro omologhi. Estenderemo presto queste ricerche ad altri omologhi di questi corpi ed altresì a quelli dell'azobenzolo.

È pure nostra intenzione di verificare la formazione di soluzione solida fra i composti a triplo legame, ed i corrispondenti a legame semplice e doppio. Essa oltrechè probabile a priori è resa ancora più certa dalle recenti osservazioni di G. Boeris (3), il quale trovò che il tolano è affatto isomorfo collo stilbene e col dibenzile.

(1) Berichte, XXXII, 2532.

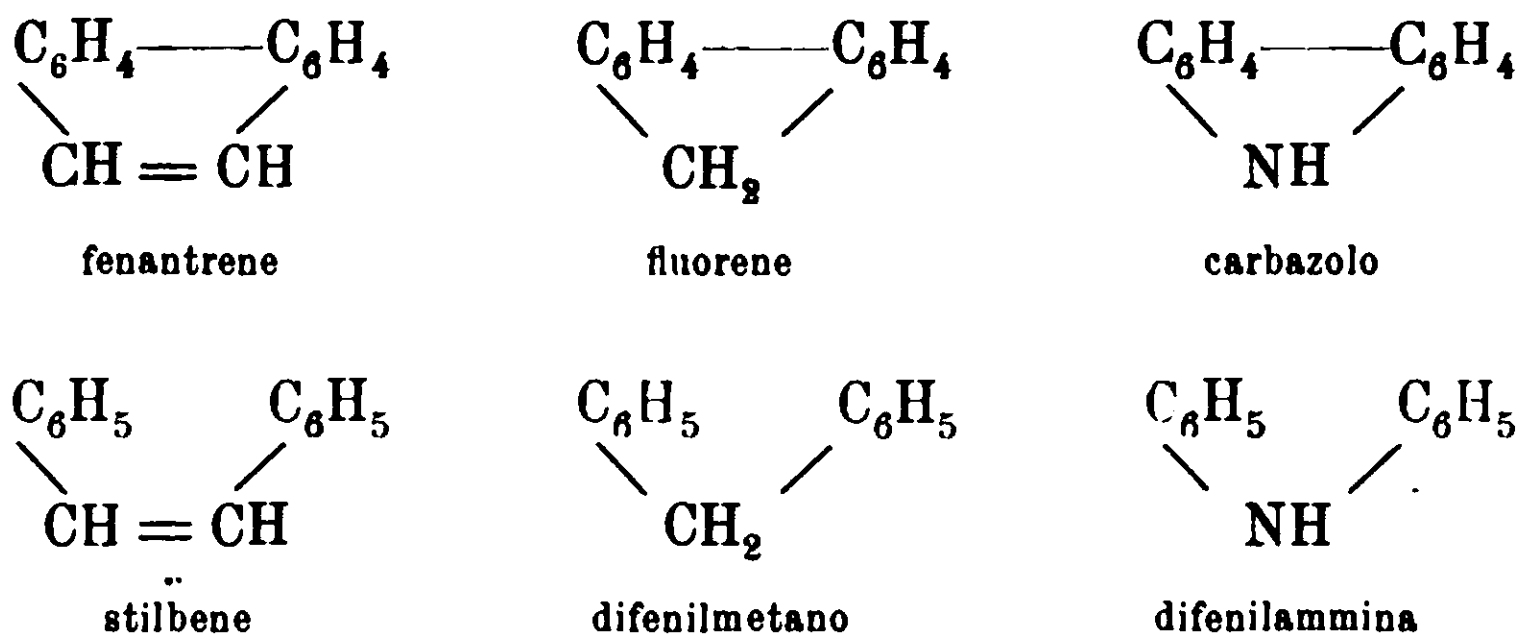
(2) All'illustre professore di Giessen, che con estrema gentilezza pose a mia disposizione questo ed altri preziosi prodotti sui quali mi riservo di sperimentare in seguito, esprimo i sensi della mia più viva riconoscenza.

G. Bruni.

(3) Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, 1900, 1° sem.

II. Dalle ricerche di varî autori e specialmente di Garelli è noto che due composti ciclici i quali differiscano fra loro per la sostituzione, *nella catena chiusa* di un gruppo $>CH_2$ od $>NH$ ad un gruppo $\begin{matrix} \diagdown CH \\ \| \\ \diagup CH \end{matrix}$, formano fra loro soluzione solida. Così il benzolo fa soluzione solida col ciclopentadiene e col pirrolo; la naftalina coll'indene e coll'indolo; il fenantrene col fluorene e col carbazolo. Avendo noi provato nei nostri lavori precedenti [1] che molte delle regole di Garelli possono estendersi ai composti a catena aperta, era interessante il vedere se le sostituzioni sopraindicate operate *in una catena aperta* lasciassero sussistere quelle analogie di configurazione che permettono a due corpi di cristallizzare assieme.

Abbiamo perciò esaminato il comportamento crioscopico dello stilbene nel difenilmetano e della difenilammina. Le relazioni che esistono fra questi tre corpi si possono assai bene paragonare con quelli fra fenantrene, fluorene e carbazolo.



Però mentre i corpi della prima serie cristallizzano assieme in misura tale da farli ritenere isomorfi, quelli della seconda serie presentano — sciolti gli uni negli altri — un comportamento normale indicante che la capacità a cristallizzare assieme è affatto scomparsa. Così fin dall' anno scorso noi abbiamo provato (l. c.) che difenilmetano e difenilammina non formano fra loro soluzione solida. Anche lo stilbene sciolto in questi due solventi è affatto normale, come dimostrano le misure seguenti:

[1] Ibidem, 1899, 1° sem., 454, 570.

Concentrazione	Abbassam. termometrico	Peso molecolare

$C_{14}H_{12} = 180$

Solvente: *Difenilmetano* — K = 66

0,738	0^0,285	171
1,707	0 ,64	176
2,809	1 ,05	177

Solvente: *Difenilammina* — K = 88

1,287	0^0,64	172
3,319	1 ,575	181
5,451	2 ,51	186

Anche il dibenzile sciolto in difenilmetano ha comportamento affatto normale:

$C_{14}H_{14} = 182$

1,367	0^0,505	179
2,855	1 ,395	182
6,352	2 ,295	183

Si deve però notare che allorchè si abbia un aggruppamento $\begin{matrix} R - CH \\ \| \\ R_1 - CH \end{matrix}$ in una catena aperta sono, come è notissimo, possibili due configurazioni: la maleinoide e la fumaroide. Noi abbiamo già dimostrato (l. c.) che dei due isomeri è il fumarico quello che ha analogie di configurazione col corrispondente composto a legame semplice ed è con esso isomorfo. In base a questo si potè anzi dedurre che allo stilbene, secondo le ricerche nostre e di Garelli e Calzolari [1], spetta la forma fumaroide. Per definire la questione che ci eravamo posta era quindi necessario di esaminare un caso nel quale si avessero entrambi gli isomeri, e vedere se nessuno dei due possa formare soluzione solida col composto con-

[1] Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, 1899, 1° sem., 579.

tenente il gruppo $>CH_2$. Come corpi i quali presentino queste relazioni, noi abbiamo scelti gli acidi cinnamico ed allocinnamico, e l'acido fenilacetico:

$$C_6H_5 - CH = CH - COOH$$
$$C_6H_5 - CH_2 - COOH.$$

Dei primi due noi abbiamo già provato (l. c.) che l'acido cinnamico comune cristallizza assieme col corrispondente composto saturo — acido fenilpropionico — e gli compete quindi la forma fumaroide; che l'acido allocinnamico invece è nel fenilpropionico affatto normale e possiede quindi la configurazione malenoide.

Nell'acido fenilacetico essi hanno però entrambi comportamento normale. Anche qui dunque (qualunque sia la configurazione nello spazio) la capacità di formare soluzione solida è al tutto scomparsa.

Siccome dell'acido fenilacetico non era nota la depressione molecolare fu determinata approssimativamente con alcune sostanze normali e trovata: K = 90.

Concentrazione	Abbass. termom.	Depress. molec.	Peso molec.
	Difenile: $C_{12}H_{10} = 154$		
0,644	0°,395	94	147
1,333	0 ,805	93	149
2,220	1 ,30	90	154
	Acido benzoico: $C_7H_6O_2 = 122$		
0,823	0°,63	93	118
2,084	1 ,515	89	122
3,874	2 ,70	87	120
	Acido salicilico: $C_7H_6O_3 = 138$		
0,761	0°,485	88	141
1,687	1 ,105	90	138
3,124	1 ,945	86	145

Concentrazione	Abbass. termom.	Depress. moloc.	Peso molec.
	Acido cinnamico: $C_7H_8O_2 = 148$		
0,844	0^0,51	89	149
1,697	1 ,02	89	150
2,955	1 ,74	87	153
	Acido allocinnamico: $C_9H_8O_2 = 148$		
0,909	0^0,555	90	147
2,030	1 ,23	90	149
3,267	1 ,94	88	152

III. È noto dalle ricerche di Garelli che, allorchè due composti differiscono fra loro per la sostituzione di un ossidrile ad un atomo d'idrogeno, essi formano soluzione solida. Garelli provò questo anzitutto con numerosi esempî per quei corpi nei quali l'ossidrile è attaccato ad un atomo di carbonio facente parte di un nucleo chiuso. In seguito però alle ricerche di uno di noi sulle soluzioni solide fra composti a catena aperta, Garelli e Calzolari [1] provarono che anche quando l'ossidrile sia sostituito in una catena aperta, i due corpi possono cristallizzare assieme. Così l'acido acetico e l'acido glicolico.

Fra le coppie di corpi che differiscono fra loro per un ossidrile legato ad un atomo di carbonio non facente parte di una catena chiusa, sono delle più interessanti quelle formate da un aldeide col rispettivo acido carbossilico:

Abbiamo quindi voluto sperimentare se anche in questo caso si abbia formazione di soluzione solida. E dalle nostre esperienze sembra che ciò realmente accada. Noi abbiamo usato come solvente l'aldeide p.nitrobenzoica (p. fus. 58^0) sciogliendovi il corrispondente acido p.nitrobenzoico (p. fus. 141^0). Non essendo nota

[1] Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, 1899, 2° sem.

la depressione molecolare, abbiamo dovuto determinarla approssimativamente sciogliendovi alcune sostanze presumibilmente normali.

Concentrazione	Abbass. termometr.	Depress. molec.	Peso molec.
	Difenile: $C_{12}H_{10} = 154$		
0,817	0^0,365	69	157
2,168	1 ,005	71	151
	Acido benzoico: $C_7H_6O_2 = 122$		
0,756	0^0,425	69	125
1,606	0 ,88	67	127
3,286	1 ,76	65	131
	Acido cinnamico: $C_9H_8O_2 = 148$		
1,869	0^0,895	71	146
	Acido p.nitrobenzoico: $C_7H_7O_4N = 167$		
0,735	0^0,25	57	206
1,689	0 ,605	60	195
3,001	1 ,12	62	188

Mentre gli acidi benzoico e cinnamico sono normali, l'acido nitrobenzoico presenta quindi una anomalia notevolissima e che non potrebbe ascriversi ad altro che a formazione di soluzione solida. Prima di trarre conclusioni definitive saranno però necessarie ulteriori esperienze.

Noi avevamo tentato di sperimentare colla m.nitrobenzaldeide, ma essa si mostrò assolutamente inadatta a determinazioni crioscopiche anche approssimative. Gli acidi corrispondenti poi hanno un punto di fusione troppo elevato ed una volatilità troppo grande per poter servire utilmente.

I Solfoalluminati di calcio e la decomposizione delle costruzioni marittime eseguite in cemento Portland; nota di O. REBUFFAT.

(*Giunta il 1° ottobre 1900*).

La stabilità delle costruzioni marittime in cemento Portland è ancora vivamente discussa. I produttori e molti tecnici eminenti credono nella perfetta stabilità; altri tecnici e specialisti, non meno illustri, hanno invece credenze del tutto opposte. Così nel Congresso internazionale dei metodi di saggio dei materiali da costruzione, tenuto in Parigi nel decorso mese di luglio, a fronte di una comunicazione di Chouliatcheuko, nella quale si affermava la perfetta stabilità delle costruzioni marittime in cemento Portland, stava un'altra comunicazione di Le Chartelier il quale, sostenendo e sviluppando le idee di Michàelis metteva in evidenza la disgregazione delle malte di Portland per azione delle acque del mare e attribuendo tale disgregazione alla formazione dei solfoalluminati legava, con esperienza di gabinetto, la rapidità di decomposizione del cemento alla ricchezza dello stesso in allumina.

La comunicazione di Le Chartelier mi obbligò a prendere la parola per dichiarare che a mio parere nulla vi è di meno certo dell'influenza della formazione dei solfoalluminati sulla decomposizione del Portland nell'acqua di mare. Molte esperienze sono state fatte a questo proposito; in alcuni si è impiegata l'acqua del mare, in altre delle soluzioni di solfato o di cloruro di magnesio in altre ancora (in seguito alla emissione della teoria di Michäelis) una soluzione di solfato di calcio e si è potuto constatare che quest'ultima agisce anche più energicamente delle prime. In nessun caso però si è fatta la ricerca diretta del solfoalluminato di calcio nel cemento disgregato: che questo composto si formi quando i provini vengono immersi in una soluzione di solfato di calcio, si può ragionevolmente ammettere ma che lo stesso possa formarsi nella soluzione di solfato di magnesio e nell'acqua del mare è più che dubbio. Le mie esperienze dimostrano che il solfoalluminato di calcio è rapidamente decomposto dalla soluzione di cloruro di ma-

gnesio e da quello di solfato di magnesio e cloruro sodico e che è ugualmente decomposto, benchè lentamente, dalla soluzione di solfato di magnesio.

In seguito a tale comunicazione verbale mi trovo nella necessità di pubblicare le mie esperienze sull'azione dell'acqua del mare sui cementi per quanto le stesse a mio parere, non si riferiscono che a una piccola parte del complesso problema.

Azione dei sali di magnesio, del cloruro sodico e dell'acqua del mare sui solfoalluminati, gli alluminati ed i salicati di calcio.

Solfoalluminati. — La soluzione di cloruro di magnesio, concentrata o diluita, attacca rapidamente i solfoalluminati lasciando un residuo fioccoso formato da idrato di alluminio e idrato di magnesio con tracce di calce, mentre l'acido solforico e la calce passano in soluzione.

La soluzione satura di solfato di magnesio attacca i solfoalluminati con estrema lentezza a causa della insolubilità del solfato di calcio nella stessa soluzione.

Le soluzioni diluite di solfato di magnesio attaccano i solfoalluminati e li decompongono allo stesso modo che le soluzioni di cloruro di magnesio, ma molto più lentamente.

Le soluzioni miste di solfato di magnesio e cloruro sodico decompongono i solfoalluminati allo stesso modo che le soluzioni di cloruro di magnesio.

La soluzione al 30 $^0/_{00}$ di cloruro sodico attacca energicamente i solfoalluminati: facendo reagire 1 gr. di sostanza con 200 cm.^{3} di soluzione dopo sole 12 h. il liquido ha reazione fortemente alcalina e contiene delle piccole quantità di Al_2O_3 e delle forti quantità di SO_3 e CaO.

L'acqua del mare decompone quasi istantaneamente i solfoalluminati: mettendo 1 gr. di sostanza in 200 cm.^{3} di liquido dopo qualche ora non resta del solfoalluminato che una piccola quantità di sostanza fioccosa, formata di idrato di alluminio e idrato di magnesio, con piccole quantità di CaO ed SO_3.

Alluminati. — La soluzione al 30 $^0/_{00}$ di cloruro sodico attacca gli alluminati facendo passare in soluzione la calce e l'allumina.

La quantità di allumina e calce disciolta va diminuendo dall'alluminato monocalcico al tricalcico.

L'acqua di mare fatta reagire sull'alluminato tricalcico idrato (1 gr. in 200 cm^3) dopo sole 24 h. di contatto ha già acquistato reazione energicamente alcalina e contiene una fortissima quantità di CaO in soluzione. La parte indisciolta è particolarmente ricca in Al_2O_3 e contiene ancora CO_2, SO_3 e un poco di CaO e MgO = sciogliendola parzialmente nell'acido cloridrido normale si trova che tutto Al_2O_3 e la maggior parte di SO_3 restano nell'insolubile.

Facendo reagire i tre alluminati di calcio con soluzioni di solfato o di cloruro di magnesio puri o misto a cloruro sodico si ottengono delle reazioni parziali più o meno complesse ma non si ha produzione di solfoalluminato.

Silicato ortocalcico. — L'acqua del mare attacca energicamente il silicato ortocalcico; il liquido acquista subito reazione fortemente alcalina e si arricchisce in calce mentre della magnesia passa nell'insolubile.

La soluzione dei sali di magnesia attaccava, come è noto, energicamente il silicato ortocalcico; con le soluzioni di solfato di magnesio l'attacco è lento e può venir reso ancora più lento coll'aggiunta di solfato di calcio.

Conclusione. — I saggi fatti ci permettono di affermare recisamente che nelle malte di cemento immerse in acqua di mare la formazione dei solfoalluminati non può avvenire che in via transitoria e per piccolissime quantità (alle quali non può quindi attribuirsi la disgregazione delle malte stesse) e mettono in piena luce un fatto importantissimo e sin qui del tutto trascurato, cioè l'azione disgregante del cloruro sodico sia sugli alluminati che sui solfoalluminati.

Napoli. Laboratorio di Chimica della R. Scuola per gl'Ingegneri. — Settembre 1900.

Composizione e costituzione chimica del gas arsenicale delle tappezzerie [1]; nota di P. BIGINELLI.

(*Giunta il 23 ottobre 1900*).

La questione per tanto tempo dibattuta circa l'origine e natura degli avvelenamenti spesso verificati in persone dimoranti in camere e tappezzerie arsenicali, entrò in una fase risolutiva allorchè, in questi stessi Laboratorî, Gosio [2] dimostrava esserci un *piccolo gruppo di ifomiceti* (arsenio-muffe) capaci di trasformare i composti fissi di arsenico in composti volatili di forte tossicità.

L'energia delle arsenio-muffe di fronte ai preparati d'arsenico, qualunque essi siano, è in fatto così grande, che la loro azione specifica servì al Gosio stesso di base al noto "Metodo biologico", sensibilissimo per dimostrare anche le minime traccio d'arsenico (l. c.). Questi studî, confermati ovunque, diedero alle vedute di Selmi [3] e della sua scuola, che già avevano ammesso un'intossicazione arsenicale, come conseguenza d'un processo putrefativo sviluppantesi in presenza di sali d'arsenico, una solida base scientifica, sicchè il problema apparve risolto nel suo punto fondamentale: che cioè, oltre all'avvelenamento poco temibile, benchè possibile, per un pulviscolo d'arsenico, nel senso in cui l'intesero W. Forster [4] e la sua scuola esclusivista, ve n'ha uno *grave* e pericoloso in cui il tossico si respira sotto forma di *gas*, il gas delle arsenio-muffe, che eventualmente si trovino a vegetare sulle pareti a teppezzerie arsenicali.

Siffatti casi sono ben lungi dal non verificarsi più in pratica; come vorrebbe qualche ottimista far credere: uno ad es. fu testè annunziato e descritto dal prof. Bouis nel corrente anno davanti all'Accademia francese di scienze [5]. Il Bouis chiamato come perito in un caso di avvelenamento per arsenico, trovò nel cadavere del-

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio chimico della Sanità pubblica, Roma.

(2) Riv. d'igiene o san. pubbl., anno 1892.

(3) Deutsche Ges. Ber., 7, 1642.

(4) Chemical News, 1880.

(5) Sednta del 5 febbraio 1900.

l'avvelenato il metalloide; la quantità però era così esigua, da persuadere non doversi trattare di uno dei comuni avvelenamenti dolosi: infatti un litro d'acqua della Bourboule, che ognuno può bere nelle ventiquattr'ore senza pericolo, contiene più arsenico che non ne avesse rilevato quella perizia. Bouis fece allora ricerca dell'arsenico nelle tappezzerie della stanza abitata dal defunto, ed avendolo riscontrato in apprezzabile quantità, fu indotta ad ammettere, che qui si trattasse di un assorbimento di veleno compiutosi per inalazione.

Veramente la Facoltà medica di Parigi, interpellata in proposito a dare un giudizio, si rivoltò contro le conclusioni del Bouis ciò che condusse alla condanna della persona accusata di avvelenamento.

Se però in questa discussione fossero state tenute ben presenti le proprietà tossigene indirette ma profonde degli arseniomiceti, il parere di Bouis avrebbe forse avuto, con maggiore giustizia e probabilità dal lato scientifico, un ben migliore suffragio di quello accordato dalla facoltà medica.

Riguardo alla natura del gas delle arsenio-muffe in generale i fautori della teoria di Selmi si sono espressi per la probabilità che si tratti di AsH^3. Gosio però, a cui, dopo le sue ricerche orientative, fu dato poter agire su grande copia di materiale sotto ogni rapporto puro, potè, con uua combustione sommaria del gas, stabilire che si tratta di un composto del carbonio ([1]); in seguito con alcuni saggi qualitativi potè anche pronunziarsi sulla sua natura basica ([2]) vale a dire che si tratti di un'arsina ([3]) spostabile con gli alcali forti dalle sue combinazioni organometalliche.

La soluzione rigorosa però di questo punto era riservata ad uno studio chimico più completo del gas, alla sua analisi ed alla sua sintesi.

Venni appunto chiamato a capo della sezione chimica dei Laboratorî della Sanità nel periodo in cui le ricerche su questo quesito di tanta importanza tossicologica ed igienica proseguivano, per

([1]) Riv. d'ig. e san. pubbl., anno 1892, pag. 223, 224, 225.

([2]) Id., id., pag. 226.

([3]) Giorn. dell'Acc. med. di Torino, anno 1892, pag. 594.

parte di Gosio, più attive; ebbi subito da lui l'invito di portarvi il contributo della parte analitica speciale.

Io non dirò di tutte le indagini di orientazione e degli ostacoli incontrati per un lungo periodo del lavoro quando si trattava di porre i germi nelle condizioni adatte per ottenere da loro il materiale di ricerca; ciò fa Gosio in altra pubblicazione. Rimando perciò alla memoria di Gosio per tutto quello che concerne il metodo di preparazione del gas su vasta scala, la tecnica di fissarlo scevro d'inquinamento nei reattivi opportuni, i dettagli per educare le arsenio-muffe (penicillium brevicaule) ad un elevato potere di gassificazione dell'arsenio e le condizioni per ottenere un prodotto costante e libero d'impurità.

Mi permetterò al riguardo soltanto poche notizie che mettano più in grado di comprendere ciò che in seguito andrò esponendo.

Falliti i ripetuti tentativi di un'analisi integrale del gas libero si dovette ritornare al concetto primitivo di Gosio, di fissarlo con speciali soluzioni di sali metallici: però le soluzioni argentiche da lui impiegate si mostrarono all'uopo non molte adatte per le notevoli alterazioni a cui si va incontro, sopratutto per la facile riduzione del sale. Molto bene corrisposero invece alcune soluzioni mercuriche come quelle di cloruro e di nitrato, ad es. la seguente:

$HgCl^2$ . . .	p.	10
HCl . . .	„	20
H^2O . . .	„	80 [1].

Generazioni attivissime di penicillium brevicaule erano fatte sviluppare in coltura pura in speciali bottiglie fatte da Gosio costruire appositamente per questo studio; la vegetaziane della muffa progrediva rigogliosa in presenza di arsenito sodico, il quale veniva energicamente decomposto; il gas prodotto nella scomposizione, con uno opportuno sistema di aspirazione passava in gorgogliatori

[1] Questo reattivo fu impiegato da Bergé e Reychler per la purificazione dell'acetilene: nel lavoro di controllo, che per ragioni d'ufficio io ebbi occasione d'intraprendere su detto metodo di purificazione, avevo anch'io notato la formazione di tenui precipitali che al saggio biochimico di Gosio risultarono arsenicali: questo fatto mi suggerì l'idea di utilizzare quel reattivo come uu fissatore del gas delle arsenio-muffe: il risultato corrispose pienamente alla nostra aspettativa.

contenenti il suddetto liquido mercurico, ed in capo a poche settimane si poteva raccogliere il composto sotto forma di cristalli bianchi misurabili.

Si è per l'appunto a questo composto cristallino cha si riferiscono le indagini analitiche le quali mi permisero di giungere alla formola di costituzione dell'arsina delle arsenio-muffe.

Questi cristalli raccolti su filtro venivano lavati rapidamente con alcool ordinario e fatti assicare nel vuoto e sopra acido solforico.

Ed essi sono solubili in nessuno dei solventi ordinari senza scomposizione. Scaldati in tubetto chiuso ad un'estremità incominciano a rammollirsi verso 239-240° e a 255-256° si scompongo completamente svolgendo gas.

All'analisi qualitativa dimostrarono di contenere arsenico, mercurio, cloro e sostanza organica. All'analisi quantitativa diedero i seguenti risultati:

I. gr. 0,6755 di sostanza fornirono gr. 0,5671 di AgCl.
II. (1) „ 0,6330 „ „ 0,4424 di HgCl e gr. 0,1169 di As_2S_3.
HI. (2) gr. 0,590b di sostanza fornirono CO^2 gr. 0,1333 H^2O gr. 0,0834.

Da cui si ricava per 100 parti:

	I.	II.	III.
Cl	20,70	—	—
Hg	—	59,35	—
As	—	11,26	—
C (3)	—	—	6,15
H	—	—	1,56

Calcolato per $C^4H^{11}AsHg^2Cl^4$ si ricava per 100 parti:

(1) Si determinò col metodo di Vanioo e Treubert. D. ch., G., t. 30, 2808.

(2) La sostanza è stata bruciata in presenza di cromato di piombo e in corrente di ossigeno.

(3) Armand Gautier (Académie des sciences, 21 maggio 1900). Sul limite di combustibilità dei gas carbonati diluiti da gas inerti.

Cl	21,01
Hg	59,17
As	11,09
C	7,10
H	1,62

La formola a cui questi dati portano sarebbe quella del composto col cloruro mercurico di un'arsina dietilica, al quale come formola di costituzione si potrebbe attribuire la seguente:

$$\begin{matrix} H \\ \diagdown \\ As = (C^2H^5)^2 + 2HgCl^2 \end{matrix}$$

oppure la formola doppia:

$$\begin{matrix} H \\ \diagdown \\ As = (C^2H^5)^2 + 2HgCl^2 \\ \| \\ As = (C^2H^5)^2 + 2HgCl^2. \\ \diagup \\ H \end{matrix}$$

Il dottor Emilio Tacconi assistente alla cattedra di mineralogia dell'Università di Pavia ha avuto la compiacenza di misurare questi cristalli, e mi ha comunicato i seguenti dati:

Sistemi cristallico: Triclino oloedrico

$a : b : c = 1{,}54787 : 1 : 2{,}37709$
$\alpha = 126^0\ 8'\ 30''$ $\beta = 123^0\ 14'$ $\gamma = 85^0\ 44'\ 30''$

Forme osservate: [100] [010] [001] [$1\bar{1}0$] [$\bar{1}01$]

100 — 001	51°16′
100 — 010	68 26
010 — 001	48 51
001 — $\bar{1}01$	96 57
100 — $1\bar{1}0$	74 35

Cristalli incolori, tabulari secondo [001] ed alquanto allungati secondo l'asse *y*: il diametro massimo raramente supera il millimetro di lunghezza. Leggiere traccie di sfaldatura parallelamente al pinacoide [100].

Proprietà ottiche. Dalla (001) esce un asse ottico, molto inclinato; una direzione di estinzione sulla stessa faccia (001) fa collo spigolo 001 — 100 uu angolo di 37-38^0 verso l'angolo γ acuto.

Questi cristalli lasciati all'aria mandano continuamente odore di aglio e si colorano leggermente in iscuro. Scaldati in tubetto aperto si scompongono, mandano forte odore di aglio e di acido cloridrico e si sublima sulle pareti del tubo una parte cristallina bianca frammista a parte nera e rosso giallastra, e, nella parte più lontana del punto di riscaldamento, una parte liquida.

Scaldato il composto, ben polverizzato, per parecchie ore in corrente di aria secca fra 100 - 110^0 si sublima in parte e si scompone pochissimo.

Se, previa scomposizione in tubetto chiuso, si tratta con poc'acqua e si filtra, il liquido filtrato trattato con jodo e carbonato sodico dà odore marcato di jodoformio.

Sopra una parte distillata dell'acqua madre da cui si separarono i cristalli si ottenne la reazione e del jodoformio e dell'acido acetico. Il liquido madre dà la reazione dell'acido arsenioso.

Questi fatti dimostrano che una parte del composto rimane sciolto nel liquido madre, e che per ebollizione della soluzione si scompone profondamente ossidandosi e idratandosi in parte a spese della soluzione cloridrica di sublimato.

Il composto si scoglie nell'acqua già a freddo ma più a caldo, scomponendosi più o meno profondamente a seconda della durata del riscaldamento. Se questo viene protratto si ottiene deposito di calomelano. Cogli acidi diluiti a freddo rimane quasi inalterato o meglio si comporta come coll'acqua; il riscaldamento invece coll'acido nitrico o coll'acqua di cloro lo fa sciogliere completamente. L'acido solforico concentrato anche a freddo lo scompone profondamente e fa sviluppare grandi fumi, la maggior parte costituiti da acido cloridrico.

Gli alcali fissi lo scompongono pure profondamente, facendo svi-

luppare intenso odore di aglio e facendo precipitare dell'ossido nero di mercurio.

Se il composto si sospende in acqua e vi si fa arrivare una corrente di acido solfidrico, si precipita del solfuro giallo e poi nero di mercurio, si depongono delle goccioline oleose gialle solubili in etere e contemporaneamente si sviluppa un odore di composto organico arsenicale e solforato, probabilmente di solfocarbilarsina volatile.

Azione dell' acqua bollente sul composto (tetraetildiarsonio, composto con $HgCl^2$). — Se il composto ben polverizzato si tratta sopra filtro con acqua quasi bollente, a poco a poco tutto si scioglie; per raffreddamento del liquido filtrato si decompongono sotto forma di scaglie lucenti, come la terra fogliata mercuriale, un altro composto formato di arsenico, mercurio, cloro e sostanza organica.

Questo nuovo composto è capace di ridisciogliersi in acqua senza scomposizione, ove il riscaldamento sia moderato e non troppo prolungato.

Scaldato in tubetto chiuso si raccoglie con accenno a fusione verso i 270°, ma poi non fonde nè si scompone completamente neppure a 290°.

Questo composto che rappresenta il 63-64 % del composto originale, scaldato in corrente di aria secca anche fino a 150° non perde acqua, ma sublima in parte, colorandosi la massa leggermente in grigio.

All' analisi diede i seguenti risultati:

I.	gr. 0,4683	di sostanza	fornirono	gr. 0,4020 di AgCl.
II.	„ 1,0339	„		„ 0,6973 di HgCl.
III. (1)	„ 0,5907	„		„ 0,1270 di As_2S_5.
IV.	„ 0,6446	„		CO^2 gr. 0,1522 H^2O gr. 0,0944.
V.	„ 0,4931	„		CO^2 „ 0,1210 H^2O „ 0,078.

(1) Questa determinazione venne fatta previa fusione della sostanza colla miscela di nitro e carbonato sodico o mediante l' impiego di tre crogiuoli. Nondimeno tracce del composto d'arsenico sfugge sempre all'ossidazione e si manifesta prima con odore d'aglio e poi,

Da cui si ricava per 100 parti:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Cl	21,23	—	—	—	—
Hg	—	57,26	—	—	—
As	—	—	10,40	—	—
C	—	—	—	6,44	6,69
H	—	—	—	1,62	1,75

Calcolato per $C^2H^{22}As^2Hg^4Cl^8O$ si ricava per 100 parti:

Cl	20,76
Hg	58,47
As	10,96
C	7,01
H	1,60

La formola a cui questi risultati conducono, corrisponde a quella del composto col cloruro mercurio del tetraetildiarsonio, il quale potrebbe avere la formola di costituzione seguente:

$$\begin{array}{l} H \diagdown \\ \quad\; As = (C^2H^5)^2 + 2HgCl^2 \\ O \diagup \quad | \\ \quad\; As = (C^2H^5)^2 + 2HgCl^2 \\ H \diagup \end{array}$$

Prodotto cristallino. — Quasi contemporaneamente alla formazione del composto lamellare precedentemente descritto, si depone in fondo al vaso e attorno alle pareti del medesimo un altro composto formato da minutissimi cristalli prismatici. Questi sono pure costituiti da As, Hg, Cl, e sostanza organica, sono pure molto stabili ma, a differenza del composto precedente e di quello originale, i suoi cristalli sono pochissimo solubili in acqua e niente negli altri solventi, ma viceversa sono fusibili. Questi fondono fra 250 - 251° scomponendosi, sviluppando bolle di gas e dando sublimato cri-

a somiglianza del dicacodile, coll'accensione di alcune bolle di gas che escono dalla massa fusa, probabilmente dietildicacodile.

stallino bianco che contiene arsenico e mercurio. Detto composto contiene ancora il cloro quasi nelle proporzioni degli altri composti, e per azione dell'acido solfidrico lascia deposito nero di solfuro di mercurio e manda odore disgustoso, come per gli altri composti di solfocarbilarsina. La piccola quantità del prodotto (gr. 0,20) non mi ha permesso di fare altre ricerche.

Tanto l'uno che l'altro di questi due composti in cui si trasforma il primo, sono molto più stabili del composto originale. All'aria questi non mandano più continuamente odore di aglio e sono molto più resistenti all' azione dei reagenti come dell' acido nitrico concentrato, dell' acqua regia e dell'acido nitrico con permanganato potassico.

L'acqua madre da cui si separarono i due composti sopra descritti contiene ancora una parte del composto lamellare, il quale si può ricupepare coll'evaporazione del liquido nel vuoto e sopra calce viva. Contiene ancora arsenico allo stato di acido arsenioso, mercurio in quello di composto mercuroso, più acido acetico riconoscibile col $FeCl_3$ e per l'odor d' aglio che dette il suo sale potassico riscaldato con As_2O_3. Che nell'acqua madre si trovi ancora acido arsenioso, oltrechè dalle sue reazioni caratteristiche, è dimostrato ancora dal fatto che se si fa scaldare l'acqna e la si mantiene per qualche tempo, essa s'intorbida per separazione di calomelano e mercurio metallico, nell'atto che l'acido arsenioso si trasforma in acido arsenico riconoscibile.

Azione degli alcali fissi (Ioduro di tetraetildiarsonio). — Trattando il composto primo cogli alcali fissi dissi che si ottiene scomposizione profonda, si ottiene cioè formazione di protossido di mercurio e sviluppo forte di odore di aglio.

Se questa scomposizione si fa in presenza di poc'acqua e di molto etere adoperando alcali solidi, si ottiene l' etere che tiene sciolto l'odore d'aglio che è volatile col vapore dell'etere stesso. Se questo si filtra rapidamente e si tratta subito con soluzione eterea di jodo fino a colorazione persistente della soluzione, l'odore d'aglio scomparisce e si ottiene subito un deposito di aghi fini di colore paglierino.

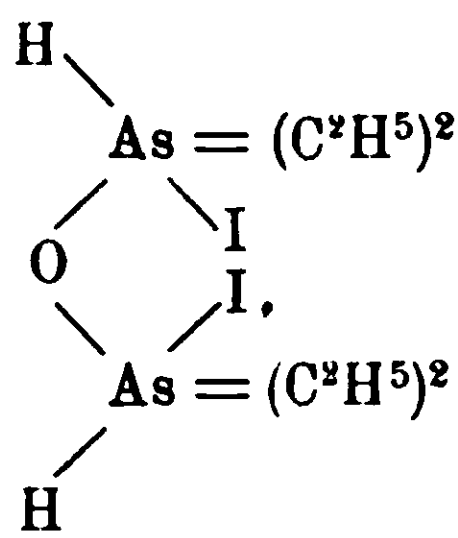
Questo composto è igroscopico, discretamente solubile in alcool e pochissimo in etere. Fonde senza scomporsi verso 102°

All'analisi quantitativa diede i seguenti risultati:

gr. 0,1653 di sostanza, trattati in soluzione nitrica con $AgNO^3$, diedero AgI, da cui si ricavarono gr. 0,0662 di argento metallico. Da questo si ottiene per 100 parti:

	trovato	calcolato per $As^2H^{22}C^8OI^2$
I	47,07	47,38

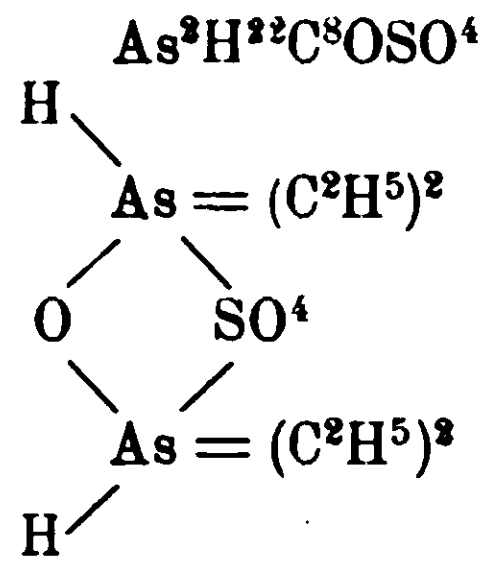
Questo risultato porta alla formola del ioduro del tetraetildiarsonio, e quindi come formola di costituzione si dovrà attribuire la seguente:



Questo composto è relativamente stabile nel vuoto, ma col tempo in parte si scompone liberandosi del jodo.

Solfato di tetraetildiarsonio.—Trattando il composto jodurato sciolto in alcool assoluto con eccesso di solfato di argento in polvere finissima, si ottiene dopo poco tempo un deposito giallo di AgI, e in soluzione rimane il solfato del tetraetildiarsonio. Questo per evaporazione dell'alcool nel vuoto, cristallizza in tramoggie che fondono verso 210°. Anche questo composto è igroscopico come quello jodurato.

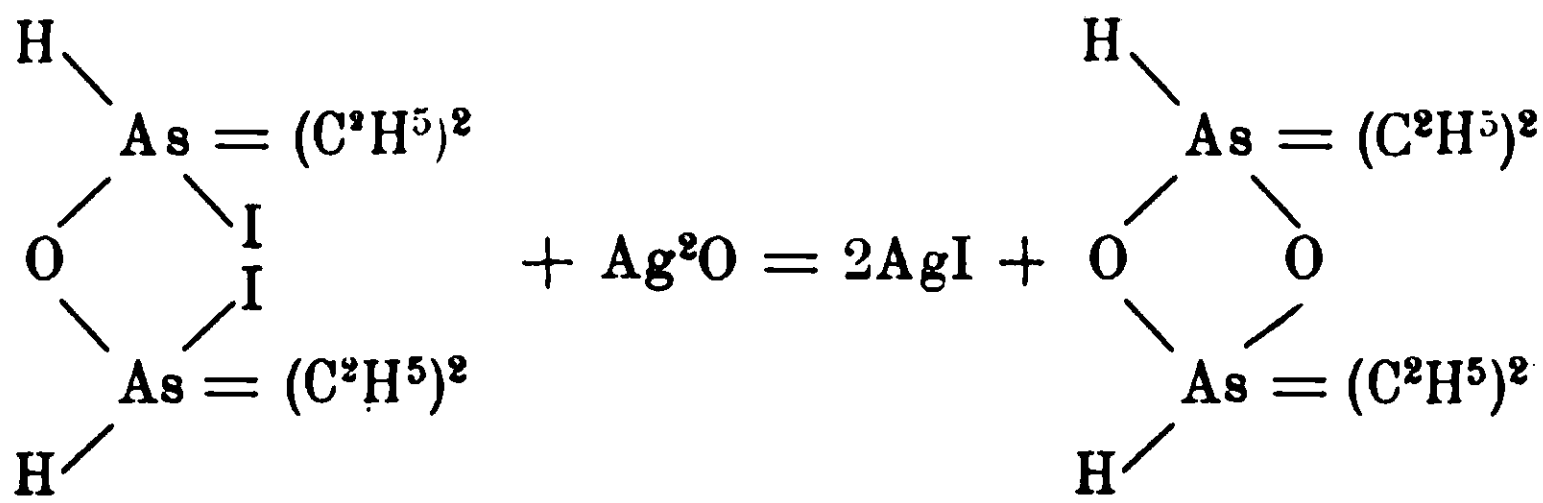
Il dosamento dell'acido solforico porta precisamente alla formola



Composti di ossidazione (ossido di tetraetildiarsonio). — Se il composto jodurato avanti descritto sciolto in alcool concentrato si agita

con ossido di argento in polvere, si deposita tosto del joduro di argento e rimane in soluzione un composto che per evaporazione del solvente nel vuoto cristallizza in aghi riuniti a ciuffi e molto deliquescenti. Essi mandano un leggero ma continuo odoraccio e la loro soluzione non scompone i carbonati.

Molto probabilmente si è formato l'ossido di tetraetildiarsonio corrispondente al joduro secondo la reazione seguente:



Acido tetraetildicacodilico. — Se lo stesso composto invece si tratta in soluzione di acido nitrico ordinario e a bagnomaria con permanganato potassico in polvere a più riprese fino ad ottenere una leggera colorazione rosea del liquido, si ottiene dopo filtrazione, per evaporazione del medesimo, dei cristalli prismatici aghiformi i quali dopo ripetute cristallizzazioni dall'alcool concentrato fondono fra 129 - 131°.

Questo composto è ancora un po' igroscopico, reagisce acido e scompone i carbonati.

Riscaldato in tubetto al disopra del suo punto di fusione, si scompone con esplosione, dà dei fumi rossi con odore cattivo che ricorda ancora quello dell'aglio, si sublima una parte cristallina bianca che è anidride arseniosa, una parte piccola annerisce e, nella parte più lontana dal punto di riscaldamento, si depone sulle pareti del tubetto un liquido che contiene ancora arsenico. Rimano in fondo al tubetto un residuo che ha reazione alcalina e che contiene potassio.

Trattato ancora il composto con acido solforico concentrato, dà vapori rossi e il liquido si mantiene limpido e chiaro.

La sua soluzione acquosa dà la reazione dell'acido nitrico colla difenilamina; la soluzione neutra non precipita colla soluzione di nitrato di argento. Evidentemente si tratta di un composto doppio di nitro e composto arsenicale acido.

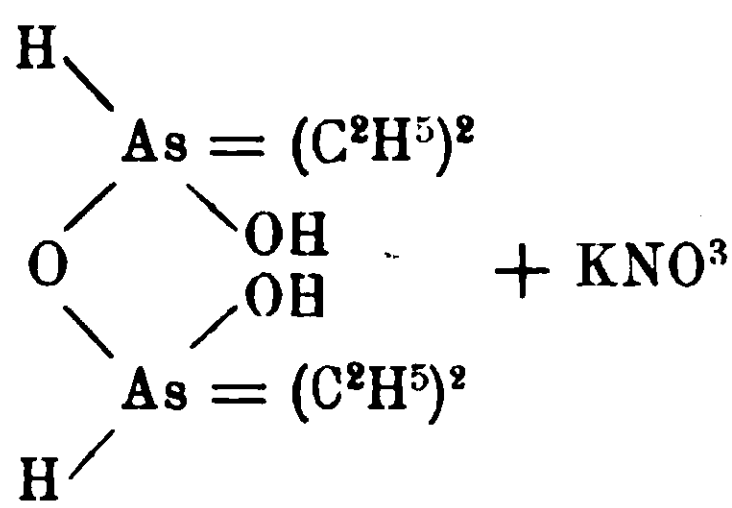
Data la piccola quantità di prodotto di cui disponevo, mi decisi ad analizzarlo in unione col nitro ed ottenni i seguenti risultati:

gr. 0,1618 di sostanza disciolti in acqua consumarono cc. 7,75 di soluzione di KOH $\frac{N}{10}$ pari a gr. 0,0434 di KOH; la stessa soluzione poi venne fatta evaporare a secco ed il residuo fuso con nitro e carbonato sodico.

Il residuo della fusione ripreso con acqua e acidificato con acido solforico diluito fornì gr. 0, 1196 di As_2S_5. Da cui si ricava per 100 parti:

	trovato	calcolato per $C^8H^{24}As^2O^3 + KNO^3$
As	35,76	35,79
KOH consumata	26,85	26,73

La formola a cui portano questi risultati è quella di un acido tetraetildicacodilico, al quale si potrà dare la formola di costituzione seguente:



Composto col $HgNO^3$. — Nel descrivere più avanti l'azione del gas arsenicale, che fanno sviluppare le arsenio-muffe, sulle soluzioni mercuriche, dissi come anche il nitrato mercurico fosse capace di fissare tale gas; forma, difatti, un composto polverulento amorfo di colore giallo. Questo composto è infusibile ed insolubile, e, a differenza del composto cristallino col cloruro mercurico, non si scompone neppure con acqua bollente. Scaldato in tubetto aperto ad alta temperatura, si scompone mandando odori agliacei.

Esso è costituito di arsenico, mercurio, acido nitrico e sostanza organica.

Per la piccola quantità di sostanza che avevo a disposizione, mi

sono limitato a determinare complessivamente As e Hg allo stato di solfuri ed ottenni i seguenti risultati:

gr. 0,196 di sostanza fornirono gr. 0,1785 di $HgS + As_2S_3$ da cui si ricava per 100 parti:

	trovato	calcolato per $AsH^{11}C^4Hg'N'O^6$
$HgS + As_2S_3$	91,07	90,00

Questo risultato porta a concludere che il composto descritto, ottenuto col nitrato mercurico, è della stessa natura del composto ottenuto col cloruro mercurico, colla sola differenza che quello trovandosi in soluzione neutra, per riduzione, ha dato luogo alla formazione del corrispondente sale mercuroso.

Analogamente al composto col cloruro mercurico, gli si potrà quindi attribuire la formola di costituzione seguente:

$$H \diagdown As = (C^2H^5)^2 + 2HgNO^3.$$

Conclusione.

Riservandomi con altra comunicazione, mediante l'aiuto di qualche reazione sintetica, di spiegare alcuni fatti avanti esposti, a me pare che le analisi, le proprietà e le origini dei composti descritti portano ad ammettere quanto segue:

Il prodotto volatile arsenicale che si sviluppa talora dalle tappezzerie a colori contenenti arsenico e che è causa talvolta di avvelenamenti, non è idrogeno arsenicale come si è creduto per molto tempo, ma un'arsina, come l'aveva intravista il Gosio (l. c.) e precisamente l'*arsina dietilica*.

Della stessa natura, porta ad ammettere, dev' essere ancora il gas arsenicale che si sviluppa ogni qualvolta che, in determinate condizioni di temperatura e di umidità, uu composto di arsenico si trova in presenza di idrati di carbonio saccarificabili, siano questi come appretto nei tessili o come eccipienti di sostanze alimentari o medicamentose. Il fatto poi di aver ottenuto in qualche caso piccolissime quantità di cloro-arseniuri di mercurio (indizio della formazione di idrogeno arsenicale) e condizione quasi indispensabile, per ottenere un' abbondante produzione dell' arsina, sono la

presenza degli idrati di carbonio e meglio ancora se questi sono allo stato più adatto per la loro saccarificazione (come avviene delle paste usate per fissare le tappezzerie) potrebbero sufficientemente avvalorare l'opinione che detta arsina possa trarre origine dall'unione dell'idrogeno arsenicale coll'alcool etilico.

Del resto sappiamo dal Gosio (l. c.) per es. il mucor mucedo è un arsenio-muffa molto attiva e sappiamo altresì, da altri esperimentatori, che la stessa muffa, posta s'intende in condizioni favorevoli, è capace di produrre la fermentazione alcoolica; potrebbe darsi quindi che lo stesso microfita produca le due azioni di cui è capace contemporaneamente, e quindi ne derivi l'arsina mediante una reazione analoga alla seguente:

$$AsH^3 + 2C^2H^5OH = 2H^2O + AsH(C^2H^5)^2 \text{ (1)}$$

Bisognerebbe perciò ammettere con Gosio nell'azione delle arsenio-muffe un doppio lavoro, di riduzione (pel composto arsenicale) e di idratazione per la saccarificazione degli idrati di carbonio coi quali devono sempre trovarsi in presenza (amido, gomme). Le vedute del Nencki (2) sull'azione di alcuni bacteri capaci di scomporre l'acqua in H e OH, spiegherebbero bene la doppia azione cui ho accennato. Ma non voglio entrare in una questione che già Gosio si è proposto di risolvere, come accenna nella sua pubblicazione, e termino per ora il mio compito col trascrivere i composti descritti colla formola di costituzione, quale appare più probabile data la loro composizione e le loro proprietà.

Arsina dietilica:

$$H \diagdown As < \begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}$$

Composto col cloruro mercurico:

(1) Con tale concetto ho tentato subito la sintesi dell'arsina dietilica facendo passare una corrente di AsH^3 satura di alcool etilico assoluto sopra della spugna di platino previamente ridotta e scaldata verso 200°; tentai ancora colla stessa spugna e con nero di palladio a temperatura ordinaria, e ho sostituito l'alcool coll'etere: ottenni iu tutti questi casi scomposizione di AsH^3 con deposito di As sulla spugna o sopra il nero di palladio, e formazione di acido acetico.

(2) Berichte d. deutsch. chem. Gesell., 12,474.

$$H\diagdown As = (C^2H^5)^2 + 2HgCl^2$$

Composto col nitrato mercuroso:

$$H\diagdown As = (C^2H^5)^2 + 2HgNO^3$$

Tetraetildiarsonio composto con $HgCl^2$:

$$\begin{array}{l} H\diagdown \\ \quad\ \ As = (C^2H^5)^2 + 2HgCl^2 \\ O\diagup\diagdown \\ \quad\ \ As = (C^2H^5)^2 + 2HgCl^2 \\ H\diagup \end{array}$$

Ioduro di tetraetildiarsonio:

$$\begin{array}{ccc} H\diagdown & & \\ & As = (C^2H^5)^2 & \\ O\diagup & & \diagdown I \\ & & I \\ & As = (C^2H^5)^2 & \diagup \\ H\diagup & & \end{array}$$

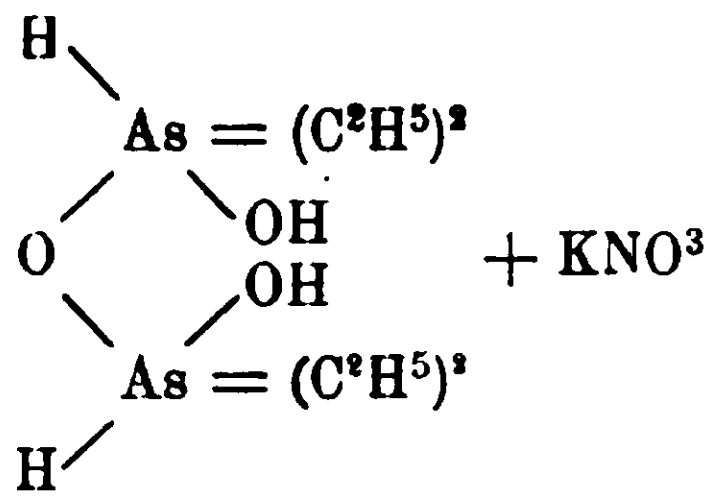
Solfato di tetraetildiarsonio:

$$\begin{array}{ccc} H\diagdown & & \\ & As = (C^2H^5)^2 & \\ O\diagup & & \diagdown SO^4 \\ \diagdown & & \diagup \\ & As = (C^2H^5)^2 & \\ H\diagup & & \end{array}$$

Ossido di tetraetildiarsonio:

$$\begin{array}{ccc} H\diagdown & & \\ & As = (C^2H^5)^2 & \\ O\diagup & & \diagdown O \\ \diagdown & & \diagup \\ & As = (C^2H^5)^2 & \\ H\diagup & & \end{array}$$

Acido tetraetildicacodilico con nitro:



Dell'apiina e dell'apigenina;

nota di A. CONTI e G. TESTONI.

(*Giunta il 6 novembre 1900*).

Fino dal principio dello scorso anno avevamo eseguite alcune ricerche sopra l'apiina posta in commercio dalla Casa E. Merk di Darmstadt ed eravamo riusciti a riconoscere che fra i prodotti di scissione di questo glucoside grezzo si trovava un'altra sostanza contenente un gruppo ossimetilico e derivante certamente dalla scissione di un glucoside analogo all'apiina ed insieme a questa contenuto nelle foglie e nei semi di prezzomolo.

Senonchè, la sua scarsa quantità ed il fatto che soltanto nel materiale della prima spedizione Merk fu possibile riconoscerne la presenza ci impediva di proseguire con alacrità le ricerche come avremmo voluto.

La memoria che E. Vongerichten ha pubblicata nell'ultimo fascicolo dei Berichte [1] ci costringe adesso a riassumere qui brevemente i risultati ottenuti.

L'apiina, purificata con numerose cristallizzazioni dall'alcool etilico, fu sottoposta all'analisi dopo che diversi tentativi per determinarne il peso molecolare per via crioscopica ed ebulliometrica ebbero sortito un esito completamente negativo.

[1] Berichte, XXXIII, p. 2334.

Fornì i numeri seguenti:

Gr. 0,1922 sost. gr. 0,3714 CO_2 e gr. 0,0950 H_2O.
Gr. 0,1838 sost. gr. 0,3575 CO_2 e gr. 0,0932 H_2O.

In 100 parti:

	trovata		calcolata per $C_{27}H_{31}O_{16}$
C	52,70	53,04	52,94
H	5,49	5,63	5,22

La sua soluzione acquosa si rapprende, per raffreddamento in una gelatina che somiglia all'agar-agar. È ben lungi però dal costituire un buon terreno di nutrizione per le colture di bacilli e si mostra invece dotata di proprietà antisettiche come provano le ricerche che l'illustre Prof. Tizzoni ha eseguite in proposito (1).

L'idrolisi di questo glucoside veniva compiuta da A. G. Perkin (2) facendolo bollire con acido cloridrico diluito (d. 1,04) per 24 ore, ma Kostanecki (3) e Vongerichten (4) accorgendosi che tale ebullizione prolungata alterava l'apigenina formatasi e diminuiva il suo rendimento limitarono l'azione di quest'acido a due o tre ore soltanto.

Noi, dopo avere esperimentato che il metodo di Perkin non dava ottimi risultati, impiegammo a preferenza l'acido solforico diluito per mezzo del quale potevamo agevolmente compiere in due ore una scomposizione completa ed ottenere un prodotto di bellissimo aspetto (gr. 25 di apiina con 500 c. c. di acido solforico $\bar{1} : \bar{1}0$).

Il prodotto si separava in forma di polvere giallognola che convertimmo, per purificarla, nel suo acetilderivato (10 gr. di sost. e 50 c. c. di anidride acetica).

Dal materiale della prima spedizione Merck ottenemmo così tre

(1) Ecco quanto ci comunicava gentilmente il Prof. Tizzoni:

" L'apiina sciolta in acqua dà una soluzione gialla che raffreddando si gelatinizza. Fatti innesti con vari microorganismi patogeni (b. antracis, b. della difterite, stafilococco aureo) le culture rimasero sempre sterili. Il prodotto non si mostra adunque adatto allo sviluppo di germi patogeni.

" Invece si riconobbe dotato di proprietà antisettiche perchè il materiale di cultura, che era stato disteso sulla soluzione gelatinizzata di apiina, non dette culture positive quando, dopo 2-3 giorni, fu trasportato sopra adatto terreno di nutrizione (agar-agar)."

(2) Proc. Chem. Soc., 1896-97, N.r 175. Central. Blatt., 1897, I, p. 653.

(3) Berichte, XXXIII. p. 1996.

(4) Berichte, XXXIII., p. 2339.

acetati diversi dei quali uno, particolarmente interessante, derivava dalla sostanza suaccennata contenente un ossimetile.

Questo acetato era il meno facilmente solubile in alcool dal quale si separava in aghi bianchi fini fondenti a 215° che dettero all'analisi e alla determinazione di metossile i numeri seguenti:

Gr. 0,1394 sost. gr. 0,3158 CO_2 e gr. 0,0596 H_2O.

Gr. 0,4106 sost. gr. 0,2159 AgI (determ. di metossile).

Per 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{21}H_{15}O_8 \cdot OCH_3$
C	61,78	61,97
H	4,75	4,22
OCH_3	6,93	7,27

La determinazione dei gruppi acetilici diede:

Gr. 0,5538 di acetato gr. 0,3938 di sost. libera.

In 100 parti:

trovato	calcolato
70,56	70,42

Ritenemmo adunque definitivamente stabilita la formula suddetta dalla quale rilevammo che la sostanza madre doveva essere un fenolo della costituzione seguente:

$$C_{15}H_6O_2(OCH_3) \cdot (OH)_3$$

e, con ogni probabilità un derivato del Flavone.

Accanto all'acetilderivato ora descritto riscontrammo in buona quantità il triacetato d'apigenina che cristallizza dall'alcool etilico in aghi bianchi sericei fondenti a 186°.

Analisi.

Gr. 0,1620 sost. gr. 0,3784 CO_2 e gr. 0,0606 H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{21}H_{16}O_8$
C	63,70	63,63
H	4,16	4,04

Determinazione di acetili.

Gr. 0,8772 di acetato dettero gr. 0,5996 di apigenina.

In 100 parti:

trovato	calcolato
68,35	68,18

Il terzo prodotto infine che riuscimmo a separare volta per volta e meccanicamente dalle acqoe madri, cristallizza dall'alcool in aghi di color giallo pallido fondenti costantemente a 201° e fu riconosciuto per il biacetilderivato dell'apigenina, come dimostra la seguente analisi:

Gr. 0,1696 sost. gr. 0,4026 CO_2 e gr. 0,0634 H_2C.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{15}H_8O_5 . 2(C_2H_3O)$
C	64,74	64,41
H	4,16	3,95

e la determinazione dei gruppi acetilici.

Gr. 0,9450 sost. dettero gr. 0,7200 d'apigeniva.

In 100 parti:

trovato	calcolato
76,19	76,27

Vogliamo per ultimo far menzione di un etere metilico dell'apigenina, da noi ottenuto, che differisce per la sua costituzione da quello del Perkin (1).

Esso dimostra che la proprietà della floroglucina di scambiare alcuni idrogeni del nucleo con radicali alcoolici riconosciuta da Herzig e Zeisel (2) e riconosciuta in seguito per alcuni suoi derivati — la Cotoina e la Floretina per esempio — da Ciamician e Silber (3) si mantiene inalterata anche nel nucleo floroglucinico di questi ossiflavoni.

(1) Proc. Chem. Soc., 1896-97-175, Central Blatt, 1897, I, p. 653; II, p. 313.

(2) Monatsh, 9, p. 217.

(3) Questa Gazzetta, 1894, I, p. 407; 1895, II, p. 322.

6 grammi di apigenina in 60 c. c. di potassa alcolica al 10 per 100 vennero trattati con 40 grammi di ioduro di metile e scaldati a b. m. per circa tre ore.

Il prodotto cristallizzato dall' alcool fornì in quantità predominante dei bei cristalli aghiformi gialli fondenti a 185°.

All'analisi e alla determinazione di metossile dettero i seguenti numeri:

Gr. 0,1950 sost. gr. 0,5012 CO_2 e gr. 0,1022 H_2O.
Gr. 0,2013 sost. gr. 0,1387 AgI (deter. di metossile).

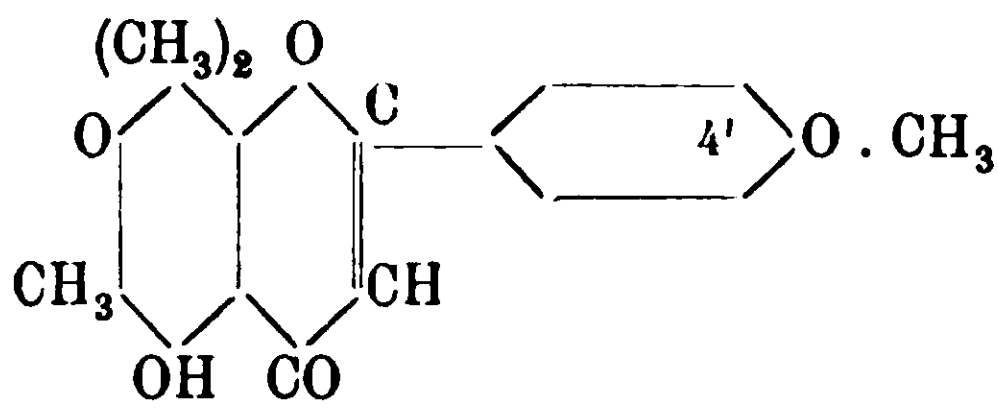
In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{15}H_6O_4(CH_3)_3 \cdot (O \cdot CH_3)$
C	70,09	69,95
H	5,82	5,52
" OCH_3 "	9,13	9,50

che dimostrano come tre metili sieno entrati nel nucleo e uno soltanto abbia sostituito l'idrogeno ossidrilico.

La regola di Kostanecki e Dreher [1] lascia prevedere in che posizione si deve essere formato il metosille poichè se l'ossidrile in posizione orto al CO non può essere metilato e se tre metili sono entrati nel nucleo floroglucinico non resta disponibile che l'ossidrile del nucleo benzinico laterale in posizione 4'.

Si può quindi assegnare al nostro etere metilico la formula seguente:



che è anche confermata dal fatto che per ossidazione con acido nitrico di densità 1,20 esso ha fornito, quale prodotto di scissione l'acido anisico.

Bologna. — Istituto Chimico della R. Università.

---

[1] Berichte, XXVI, p. 71.

La determinazione del potere calorifico dei combustibili;

nota di O. REBUFFAT.

(*Giunta il 6 novembre 1900*).

La bomba calorimetrica del Berthelot, nelle modificazioni industriali studiate dal Mahler, dallo Stohmann e da altri, ha risoluto felicemente il problema dello stabilimento di un metodo semplice e rapido per la determinazione diretta del potere calorifico dei combustibili.

I metodi indiretti, necessari quando non si disponeva che della camera a combustione di Faore e Silbermann, non hanno oggi più ragione di essere; tranne che nell'esercizio delle piccole industrie e in condizioni particolari. — Difatti se è vero che il prezzo di una bomba calorimetrica è alquanto considerevole e che per farne uso discreto si richiede una persona dotata di una qualche abilità tecnica, è pur vero che lo stesso apparecchio può servire per qualsiasi specie di combustibile (solido liquido o gassoso); ciò che ha grande importanza nell'industria moderna. Fra i metodi indiretti più studiati quello di Dulong può ugualmente applicarsi tanto ai combustibili solidi che ai liquidi ed ai gassosi ma (a parte gli errori di principii) esso richiede un'abilità tecnica superiore a quella occorrente per una determinazione calorimetrica (rimane quindi fuori quistione) e quella di Melter-Berthier non si applica che ai combustibili solidi.

Da lungo tempo è conosciuto che tanto il metodo di Dulong quanto quello di Berthier riposano su regole dimostrate erronee dall'esperienza; è vero che la regola del Welter potrebbe ancora reggersi grazie alle considerazioni del Raukine, ma discutendo questi metodi si è spesso dimenticato di osservare che essi contengono ancora una causa di errore nella scelta arbitraria dei valori attribuiti al potere calorifico dell'idrogeno e del carbonio.

L'errore complessivo risultante da cause diverse, che non sempre agiscono nello stesso senso, non è il più delle volte tale da rendere il metodo inutile per certi usi pratici; bisogna però saperne tener conto ed evitare il rischio di complicare inutilmente

un metodo, nella speranza di renderlo più esatto, prendendo in considerazione solo qualcuna fra le cause di errore delle quali il metodo è affetto.

Un metodo indiretto è tanto più pregevole quanto (nei limiti di un moderato coefficiente di errore) è più semplice e di più facile applicazione e senza dubbio per quanto semplice sia la tecnica del metodo di Berthier anche più semplice è l'applicazione delle formolo di Goutal alla determinazione del residuo fisso dove è da osservare che tali formolo di natura essenzialmente empirica possono essere migliorate senza che ne derivino manipolazioni più complicate.

A proposito del metodo di Berthier e della recentissima applicazione [1] di Antony e Di Nola che allo stesso si riferisce io devo far nofo che da circa dieci anni in questo laboratorio si fa eseguire, sulle esercitazioni pratiche degli allievi, questo metodo come vien descritto dal Balling nel suo Manuale del Saggiatore. Si ha cura cioè di disporre i crogioletti nel forno ancora freddo e di non toglierli ancora roventi, ma di lasciarli raffreddare nello stesso fornello senza agitarli menomamente ottenendo così un bottone di piombo perfettamente omogeneo.

I signori Antony e Di Nola credono poi di potere determinare l'ossigeno di un combustibile seccandolo prima a 130°; poi scaldandolo lentamente fra 130° e 250°: e determinando la perdita di peso dovuta alla formazione di acqua. Quel che si conosce sul comportamento dei diversi combustibili alla temperatura considerata da A. e di N. è recisamente contrario a tale credenza. Sappiamo difatti dalle esperienze di Violette che il legno scaldato lentamente sino a 250° è ancora molto ricco in ossigeno poichè ha la composizione seguente:

C 65,6 H 4,8 O + N 29,0 Cenere 0,6

(ed anche verso 1000° contiene ancora O + N 14,1 %) come pure dalle stesse esperienze sappiamo che durante lo scaldamento non c'è solo perdita di ossigeno sotto forma di acqua ma anche di car- [illegible] to forma di ossido di carbonio ed anidride carbonica. Non diversamente del legno devono comportarsi la torba e la lignite

[1] Gazzetta Chimica Italiana. 1900, p. II, pag. 218.

legnosa. — In quanto alle ligniti secche ed ai litantraci appare a priori poco probabile che questi combustibili possano cedere, al disotto di 250°, una proporzione degna di nota del proprio ossigeno quando dalle esperienze di Mähler e di altri si conosce che gli stessi scaldati oltre 100° sono capaci di fissare notevoli proporzioni di ossigeno con formazione materie umiche. In ogni caso dato che tale eliminazione potesse avvenire la stessa sarebbe sempre accompagnata dalla contemporanea eliminazione di carbonio.

Non credo poi che la proposta fatta da A. e da N. di dosare l'idrogeno disponibile per mezzo del fluoruro di piombo possa praticamente attuarsi.

L'esperienza dimostra che allor quando un combustibile vien riscaldato in un ambiente riducente, o privo di ossigeno, gli ultimi percentuali di ossigeno vanno via solo a temperatura estremamente elevata, come accade per es., nel coke di litantrace. Ammesso anche perciò che potesse riuscire pratico l'impiego di crogiuoli di grafite *pura* solo una frazione dell'idrogeno disponibile si manifesterebbe riducendo il fluoruro di piombo.

Bisogna inoltre osservare che dalle ricerche di Unverdorben e di Pfaundler risulta che il fluoruro di piombo reagisce facilmente con lo zolfo o con i composti di silicio e per quanto A. e di N. possano impiegare crogiuoli di grafite pura non riusciranno certamente a sopprimere la cenere di tutti i combustibili e lo zolfo dei litantraci.

Sorprende poi il fatto che A. e di N. proponendosi di migliorare il metodo di Berthier non facciano parola delle estese ed interessantissime ricerche di Von Suptner (bisognerebbe ricordare anche quelle di Gmelin) sullo stesso argomento [1]. Mi permetto di accennare i risultati.

Essendo O la quantità di ossigeno necessaria alla combustione di 1 gr. di sostanza (determinata col metodo di Berthier, K il residuo fisso (determinato col metodo di Muck) e c la cenere, la quantità di ossigeno necessaria alla combustione del coke sarà:

$$O_{\backprime} = \frac{8}{3}(K - c)$$

[1] Oesterr. Zeitsch. f. Berg v. Hülteuns, 1893.

e quella necessaria alla combastione delle parti volatile

$$O_{\prime\prime} = O - O_{\prime} = O - \frac{8}{3}(K - c).$$

L'esperienza ha dimostrato che la natura del combustibile si riflette nel rapporto $\frac{O_{\prime\prime}}{O_{\prime}}$ messo in relazione colla quantità percentoale di coke. Perciò il potere calorifico si può calcolare con le formolo:

$$P = 76{,}30\ (K - c) + a\ \frac{O_{\prime\prime}}{100}$$

dove a (C nella dicitura originale) è un coefficiente variabile colla natura del combustibile ed il rapporto $\frac{O_{\prime\prime}}{O_{\prime}}$ che rilevasi da apposite tavole stabilite dall'a. in base alle misure calorimetriche eseguite direttamente.

Von Sfiptuer utilizza adunque, per migliorare i dati del metodo di Berthier, i risultati della determinazione del coke e della cenere evitando così di complicare inutilmente un metodo che, malgrado gl'irreparabili errori dai quali è affetto, continua ad usarsi nelle piccole officine solo in grazia della sua semplicità.

Allorquando si vogliono dei risultati rigorosamente esatti bisogna rassegnarsi all'impiego del calorimetro. Io non dò alcun valore al calorimetro di Thompson nella sua forma primitiva cioè col miscuglio comburente di nitrato e clorato potassico, ma credo che colla modificazione proposta prima da Perroni (1) e recentemente da Magnanini e Zunino (2) possa ottenersene, modificandolo ancora un poco, un discreto apparecchio per uso industriale, ma credo pure che in un laboratorio di una qualche importanza l'uso della bomba calorimetrica s'imponga e torni anche più comodo.

Adoperando il calorimetro di Thompson a corrente di ossigeno o la bomba calorimetrica si suole servirsi preferibilmente dell'ossigeno compresso che offre il commercio. — Tale ossigeno proveniva una volta esclusivamente dall'aria atmosferica ma oggi si trova anche in vendita l'ossigeno elettrolitico.

(1) L'Industria, vol. VII, (1898) 609.
(2) Gazz. Chim. it., 1900, I, 896.

Le due qualità non si equivalgono: l'ossigeno elettrolitico contiene una piccola quantità d'idrogeno che, pel suo elevato potere calorifero, influisce fortemente sui risultati delle determinazioni calorimetriche. Ad es. una determinazione del potere calorifico della naftalina fatta nella bomba di Mahler per mezzo dell'ossigeno elettrolitico dava 1000 cal. in più del valore reale. — Avendo presente il p. c. dell'idrogeno, la capacità della bomba (650 cm^3) e la pressione del gas nella stessa (25 atm.) la percentuale di H nell'ossigeno adoperato (l. 15,600) risultava del 2,07 %. Tranne dei casi particolari non c'è in fondo alcun inconveniente a far uso di un tale ossigeno quando per ogni recipiente che si metta in consumo si facciano un paio di determinazioni colla naftilina pura.

Napoli — Gabinetto di Chimica della Regia Scuola d'Applicazione — 7 Novembre 1900.

Bromuro e joduro di acetilcloralio;

nota di E. GABUTTI e G. BARGELLINI.

(*Giunta il 16 novembre 1900*)

A complemento dello studio sui derivati alogeno-acetilati del cloralio e del bromalio che fu iniziato da V. Meyer e Dulk (1) e proseguito da uno di noi (2) ci proponemmo di fare agire il bromuro e lo joduro di acetile sul cloralio.

Bromuro di acetilcloralio.

Mescolammo secondo le quantità equimolecolari gr. 14,7 di cloralio anidro e gr. 12,3 di bromuro d'acetile e riscaldammo il tutto a bagno maria per circa un'ora.

La massa fu versata dipoi nell'acqua e agitata con questa a più riprese allo scopo di eliminare ciò che poteva non aver preso parte alla reazione.

(1) Ann. 171.

(2) Gazz. Chim. it., 30-1-2-1900.

Restò così un olio denso, scolorato, più pesante dell'acqua, di odore gradevole, simile a quello del cloruro di acetilcloralio. Esso distillò indecomposto a 106° e alla pressione di 935. La rendita fu di gr. 10 invece di gr. 27. È insolubile nell'acqua, solubilissimo nell'alcool, nell'etere e nel cloroformio.

All'analisi elementare:

Gr. 0,4202 di sostanza, seccata col cloruro di calcio, dettero gr. 0,2698 di CO_2 e gr. 0,0650 di H_2O.

Gr. 0,3212 della stessa sostanza, scaldati convenientemente con calce, esente di cloro, dettero gr. 0,7272 di miscuglio di AgCl e AgBr.

Le quantità di cloruro e bromuro vennero determinate indirettamente, spostando il bromo col cloro da un dato peso del detto miscuglio fuso, e calcolando poi la quantità di bromuro dalla perdita di peso [1].

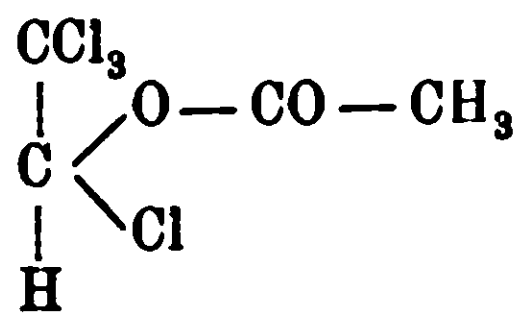
Gr. 0,6430 di miscuglio diminuirono di gr. 0,0464; quindi la totalità del miscuglio, cioè i gr. 0,7272 di cloruro e bromuro di argento surriferiti, risultò formata da gr. 0,5058 di AgCl e da gr. 0,2214 di AgBr.

Dai resultati di queste analisi deducemmo la formula $C_4H_4O_2Cl_3Br$.

	trovato	calcolato
C %	17,51	17,75
H „	1,72	1,48
Cl „	38,95	39,36
Br „	29,32	29,58

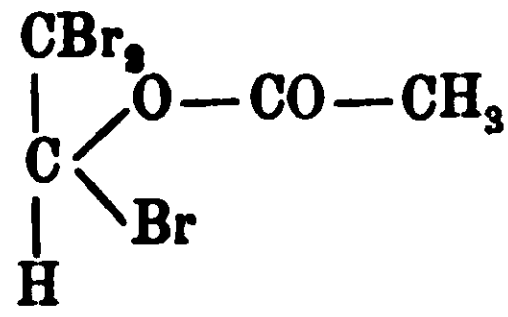
Analogamente agli altri prodotti alogenoacetilati del cloralio e del bromalio, questo non reagisce colle soluzioni diluite e fredde degli alcali caustici; con quelle concentrate e calde dà cloroformio.

Per analogia col composto:

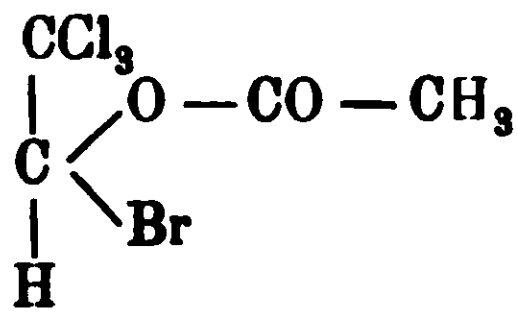


[1] Fresenius, Anal. Chim. 1875, 551.

ottenuto da V. Meyer e Dulk [1] e con quello ottenuto da uno di noi [2]:



abbiamo assegnato a questo prodotto la formula di struttura seguente:



e potremo pure analogamente considerarlo come un acetato di etile cloro-bromo-sostituito designandolo, secondo la nomenclatura ufficiale, col nome di *acetato di* $\alpha_1 3 \beta\beta$ *bromotricloroetile.*

Joduro di acetilcloralio.

Nelle identiche condizioni furono fatti reagire gr. 8 di cloralio anidro e gr. 10 di joduro d'acetilene. Si ottenne così un olio denso, più pesante dell' acqua, intensamente colorato in bruno per jodio libero.

Quest'olio fu agitato a più riprese, dapprima con acqua, poi con soluzione diluita di soda caustica, allo scopo di eliminare lo jodio libero; ma non ci fu possibile però decolorarlo completamente.

Riscaldato, anche a pressione ridotta, si decompone con liberazione di jodio e quindi dovemmo contentarci di purificarlo agitandolo ripetutamente con acqua alcalizzata.

La rendita fu scarsa poichè non ottenemmo che gr. 2 di prodotto invece di gr. 18.

All'analisi elementare:

Gr. 0,4632 di sostanza, seccata col cloruro di calcio, dettero gr. 0,2518 di CO_2 e gr. 0,0612 di H_2O.

(1) Ann. 171, 67.
(2) Gazz. Chim. ital., 30, 195.

Gr. 0,4022 della stessa sostanza, trattati col metodo alla calce, dettero gr. 0,8362 di miscuglio di AgCl e AgJ.

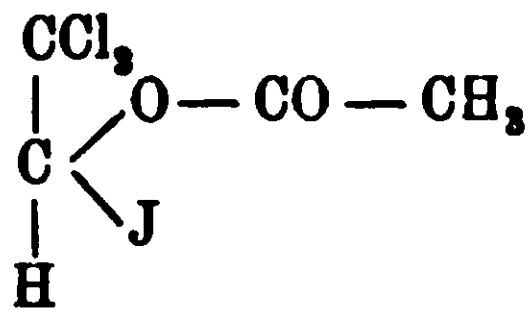
Le quantità di cloruro e di joduro vennero pure determinate indirettamente [1] per spostamento dello jodio per mezzo del cloro.

Gr. 0,6424 di miscuglio diminuirono di gr. 0,0884, quindi la totalità del miscuglio surriferita risultò formata da gr. 0,5408 di AgCl e da gr. 0,2954 di AgJ.

Deducemmo la formula $C_4H_4O_2Cl_3J$:

	trovato	calcolato
C %	14,83	15,11
H „	1,47	1,25
Cl „	33,26	33,54
J „	39,68	40,00

Rappresenteremo questo prodotto colla formula:



e lo chiameremo col nome ufficiale: *acetato di αβββ jodotricloroetile.*

Siena, Laboratorio di Chimica generale della R. Università.

---

[1] Fresenius, Anal. Chim., 1875, pag. 555.

Azione degli alcooli sul cloralio;

nota di EMILIO GABUTTI.

(*Giunta il 16 novembre 1900*)

Contributo all'azione del cloruro di acetile suoli alcoolati di cloralio.

I.

Già da tempo, per azione di alcuni alcooli primari sul cloralio, furono ottenuti composti che presero il nome generale di alcoolati di cloralio.

Di questi si conoscono il metilico ottenuto da Martius e Mendelsohn (1), l'etilico da Personne (2), l'allilico da Oglialoro (3), l'isoamilico e il cetilieo da Jacobsen (4).

Io per azione dell'alcool propilico sul cloralio ho ottenuto quello propilico.

Propilato di cloralio.

Mescolai nelle quantità equimolecolari il cloralio anidro e l'alcool propilico.

La reazione cominciò spontaneamente con forte svolgimento di calore e quando questo tendeva a diminuire scaldai a bagno maria per circa mezz'ora.

Il prodotto fu sottoposto a ripetute distillazioni frazionate; la parte maggiore distillava fra 120° e 122° sotto forma di un liquido molto denso, scolorato e di un odore che ricorda un poco quello dell'alcool propilico. Questa frazione tenuta lungamente in un miscuglio frigorifero di ghiaccio e sale non si cristallizzò ma si addensò sempre più diventando vischiosa.

(1) Ber. 8, 445.
(2) Jahresber, 1869, 504.
(3) Gazz. Chim. ital., 4, 463.
(4) Ann. 157, 244.

È insolubile nell'acqua, solubilissima invece nell'alcool e nell'etere.

La rendita fu ottima, tantochè da gr. 15 di cloralio e gr. 6,1 di alcool propilico ottenni gr. 19 circa di propilato di cloralio invece di gr. 21,1.

Come tutti i derivati del cloralio, trattato a caldo con soluzioni concentrate di soda o di potassa caustica dà cloroformio.

All'analisi elementare:

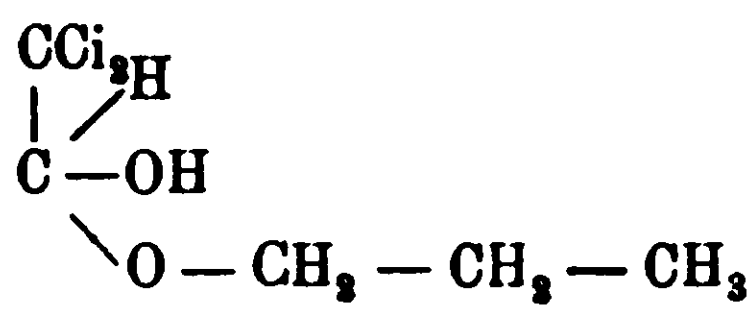
Gr. 0,3820 di sostanza, seccata col cloruro di calcio, dettero gr. 0,4016 di CO_2 e gr. 0,1520 di H_2O.

Gr. 0,2216 della stessa sostanza, dopo averli convenientemente scaldati con calce priva di cloro, dettero gr. 0,4502 di AgCl.

Donde la formula $C_5H_9O_2Cl_3$:

	trovato	calcolato
C %	28,68	28,91
H "	4,42	4,34
Cl "	51,20	51,32

A questo prodotto, per la sua origine simile a quella degli altri alcoolati di cloralio spetterà la formula:



potrà quindi riguardarsi anche come tricloacetale monopropilico e chiamarsi secondo la nomenclatura ufficiale: *etere monopropilico di βββ tricloro αα diossietano.*

Ora non essendo stata studiata l'azione degli alcooli secondari e terziari sul cloralio mi proposi di studiarla io ed ho sperimentato finora coll'alcool isopropilico e col trimetilcarbinol.

Coll'alcool isopropilico ho ottenuto l'isopropilato di cloralio, operando come per il propilato, mentre col trimetilcarbinol, anche scaldando in tubo chiuso a 150°-180°, non è avvenuta reazione ap-

parente, tantochè colla distillazione ho ricuperato il trimetilcarbinol e il cloralio.

Questo comportamento del trimetilcarbinol, che forse può essere comune anche agli altri alcooli terziari, potrebbe trovare la sua spiegazione, rispetto almeno alle condizioni in cui ho sperimentato, ammettendo che il suo ossidrile funzioni come gli ossidrili fenici, ed infatti è noto che simili prodotti di condensazione non si ottengono coi fenoli.

Isopropilato di cloralio.

L'isopropilato l'ho ottenuto, come sopra ho detto, in modo simile al propilato, e la reazione si è pure iniziata a freddo con forte sviluppo di calore.

Sottoposi pure questo prodotto alla distillazione frazionata e ne raccolsi la maggior quantità a 108°.

È un liquido scolorato e possiede un odore che ricorda quello dell'alcool isopropilico.

Immerso in un miscuglio frigorifero di ghiaccio e sale si rapprende, a differenza dell'altro, in una massa cristallina costituita da piccoli aghi bianchi i quali si fondono a 47°.

È insolubile nell'acqua, solubilissimo nell'alcool e nell'etere. Trattato con soluzioni di soda o potassa caustica dà pure cloroformio.

La rendita fu scarsa: da gr. 10 di cloralio anidro e gr. 4 di alcool isopropilico ottenni gr. 4,2 di isopropilato di cloralio invece di gr. 14.

All'analisi elementare:

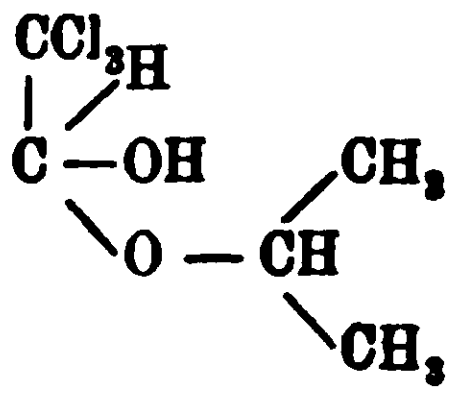
Gr. 0,3492 di sostanza, seccata sul cloruro di calcio, dettero gr. 0,3662 di CO_2 e gr. 0,1438 di H_2O.

Gr. 0,2032 della stessa sostanza, bruciati col metodo di Carius, dettero gr. 0,4200 di AgCl.

Risulta quindi la formula $C_5H_9O_2Cl_3$:

	trovato	calcolato
C %	28,60	28,91
H „	4,58	4,34
Cl „	51,14	51,32

Per analogia col modo di formazione degli altri alcoolati spetterà al prodotto la formula:



potrà perciò riguardarsi come tricloroacetale monoisopropilico e chiamarsi secondo la nomenclatura ufficiale *etere monoisopropilico di* βββ *tricloro αα diossietano.*

II.

Il cloruro di acetile agisce sugli alcoolati di cloralio eliminandosi acido cloridrico e legandosi il gruppo acetile all'ossigeno ossidrilico.

Tale comportamento fu già osservato da V. Meyer e Dulk [1] per l'etilato di cloralio, da Oliveri [2] per l'allilato [2].

Volli anche io vedere se analogo comportamento presentavano i due alcoolati da me ottenuti.

Azione del cloruro di acetile sul propilato di cloralio.

Furono fatti reagire nelle quantità equimolecolari il cloruro di acetile e il propilato di cloralio, mescolando gr. 7,6 del primo con gr. 19 del secondo.

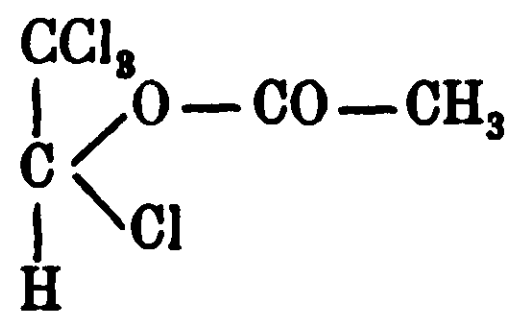
La reazione si iniziò già a freddo con produzione di calore e svolgimento di acido cloridrico, e fu completata riscaldando la massa a bagno maria per circa mezz'ora, quanto fu necessario perchè cessasse lo sviluppo dell'acido cloridrico.

Il prodotto, venne lavato con acqua, seccato con cloruro di calcio, e sottoposto alla distillazione frazionata.

(1) Ann. 171, 69.
(2) Gazz. Chim. ital., 14, 13.

Si raccolsero così due porzioni, una che distillava fra 100° e 120°, l'altra che distellava al di sopra di 189°.

Quest'ultima per il suo odore caratteristico venne riconosciuta come cloruro di acetilcloralio:



già ottenuto da V. Meyer e Dulk [1] e ciò fu confermato da una determinazione di cloro che fornì i seguenti risultati:

Gr. 0,2632 di sostanza, seccata con cloruro di calcio e bruciati col metodo di Carius, fornirono gr. 0,6554 di AgCl, quindi per $C_4H_4O_2Cl_4$.

	trovato	calcolato
Cl %	62,54	62,83

Dalla porzione poi raccolta fra 100° e 120° furono separate colla distillazione frazionata due quantità di liquido scolorato, una, la maggiore, bollente a 100°-102° e l'altra bollente a 114°-116° rimanendo un piccolo residuo brunastro vischioso.

La prima di queste, scaldata convenientemente con sodio, ecc. risultò esente di cloro; era acetato di propile con cui corrispondeva per il punto di ebullizione e per l'odore.

La seconda porzione venne sottoposta all'analisi e dette i risultati seguenti:

Gr. 0,4022 di sostanza, seccati con cloruro di calcio, dettero gr. 0,4946 di CO_2 e gr. 0,1664 di H_2O.

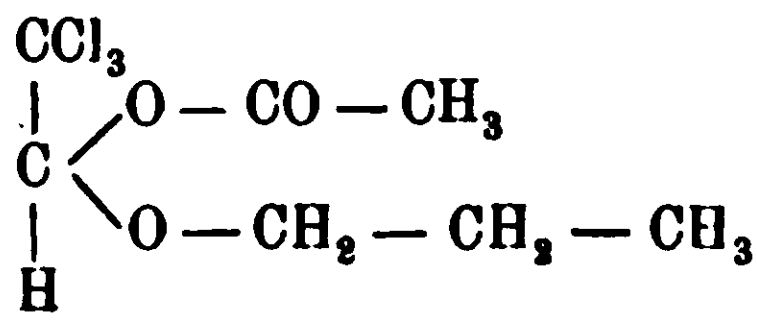
Gr. 0,2502 della stessa sostanza, trattati col metodo alla calce, dettero gr. 0,4302 di AgCl.

Donde la formula $C_7H_{11}O_3Cl_3$:

	trovato	calcolato
C %	33,54	33,66
H "	4,60	4,45
Cl "	42,53	42,68

[1] Ann. 171-67.

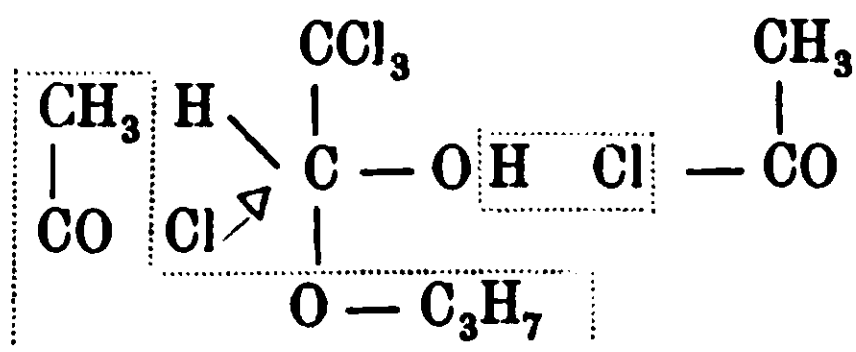
A questo composto, per il suo comodo di formazione e per l'analogia con i già noti prodotti etilico ed allilico spetterà la formula:



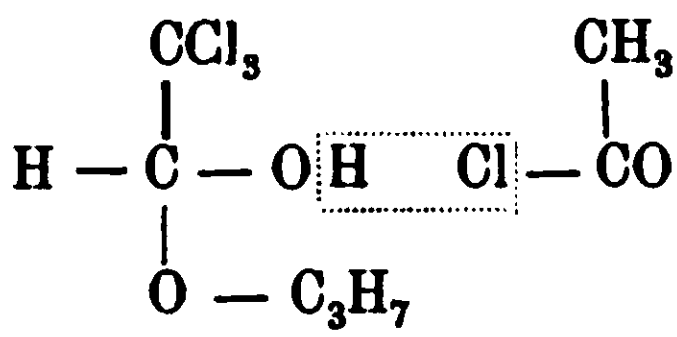
Esso è un liquido scolorato, insolubile nell'acqua, solubilissimo invece nell'alcool e nell'etere e possiede un odore grato che ricorda quello dell'acido acetico.

Potrà chiamarsi propilato di acetilcloralio o assegnargli il nome ufficiale di *monoacetato dell'etere monopropilico del βββ tricloro αα diossietano.*

Da questi resultati emerge che il cloruro di acetile agendo sul propilato di cloralio in parte dà luogo a cloruro di acetilcloralio, ad acetato di propile e ad acido cloridrico, secondo lo schema seguente:



e in parte al propilato di acetelcloralio secondo quest'altro schema:



In modo analogo ho cercato di preparare anche gl'isopropilati di acetilcloralio, però finora, come prodotto definitivo della reazione,

ho ottenuto soltanto acetato d'isopropile che ho riconosciuto, sia all'odore, sia al punto di ebullizione 88°-93° (B. 736). L'acetato di isopropile puro, secondo Friedel [1] bolle a pressione normale a 90°-93°.

Siena — Laboratorio di Chim. generale della R. Unireraità — Novembre 1900.

---

[1] Ann. 124-327.

Contributo alla conoscenza di alcuni acidi inorganici;

nota di A. MIOLATI e E. MASCETTI.

(Giunta il 29 ottobre 1900)

Le ricerche seguenti furono istituite allo scopo di spiegare, colla scorta di alcuni esempi sperimentali, una proprietà particolare delle soluzioni acquose di tetracloruro di platino.

Kohlrausch, *Wagner*, *Hittorf* e più recentemente ed in modo diffuso uno di noi [1] hanno dimostrato che le soluzioni acquose di tetracloruro di platino si comportano come se contenessero un acido disciolto.

Corrispondentemente a questo fatto uno di noi ha trovato che le suddette soluzioni si lasciano titolare abbastanza nettamente, per quanto lo permette il loro colore, per mezzo dell'idrato sodico o dell'idrato baritico e della fenolftaleina come indicatore.

La colorazione rossa, caretteristica dei sali della fenolftaleina, si mostra quando ad una molecola di $PtCl_4$ si sono aggiunte due molecole di idrato sodico o una di idrato baritico. Da ciò dovevasi dedurre che in soluzione era contenuto un acido bibasico; conclusione che trovava appoggio anche in altri fatti e principalmente nella formazione di sali; quello sodico in soluzione, quello d'argento, di tallio e di piombo allo stato solido.

Onde vieppiù confermare i risultati ottenuti uno di noi ricorse ad un altro metodo di titolazione delle soluzioni acquose di $PtCl_4$, servendosi della resistenza elettrica come indicatore: egli ha investigato cioè come cambiava la conducibilità elettrica delle soluzioni, che insieme alla stessa quantità di $PtCl_4$ contenevano una quantità sempre crescente di una base; in altri termini egli seguì esattamente passo passo, mediante la conducibilità elettrica, il processo di neutralizzazione dell'acido contenuto nelle soluzioni di tetracloruro di platino.

Sebbene il risultato di questo studio fosse quello che teoricamente dovevasi aspettare, pure fu creduto opportuno di istituire, non avendo trovato nella letteratura chimica altri fatti analoghi,

[1] *A. Miolati*, Zeitsch. f. anorg. Chemic. XXII, 445.

alcune ricerche sulla neutralizzazione di alcuni acidi inorganici polibasici usando appunto il metodo sopra accennato, che fu adoperato si può dire per la prima volta da *Kohlrausch* (1).

Guardiamo, colla scorta della nuova teoria delle soluzioni, se possiamo farci un concetto del processo.

L'aggiunta di una base forte ad un acido monovalente forte (lo stesso vale per il processo inverso) deve, come è manifesto, diminuire il potere conduttore dell'elettrolita primitivo, poichè gli ioni OH ed H mobilissimi spariscono in seguito a formazione d'acqua, mentre gli ioni poco mobili, il iono acido ed il iono metallico rimangono. Negli acidi forti monovalenti il momento esatto della neutralizzazione sarà perciò nettamente marcato dal più piccolo potere conduttore. Così si comportano infatti l'acido cloridrico e l'acido nitrico studiati già da moltissimo tempo da Kohlrausch. Sia ora invece l'acido molto debole e perciò pochissimo dissociato e quindi poco conduttore, come ad es. l'acido acetico; allora l'aggiunta di una base forte deve fare aumentare di molto il potere conduttore del liquido risultante perchè per la formazione del sale, che è molto dissociato, il numero dei veicoli che servono al trasporto della elettricità è di molto aumentato. Il punto della neutralizzazione non sarà perciò caratterizzato in questo caso da un minimo di conducibilità; ma in generale dal punto neutro in poi; l'aumento della conducibilità, che sarà cagionato da una determinata quantità di base aggiunta mostrerà un valore differente da quello di prima e precisamente sarà maggiore perchè aggiungendo ora l'alcali rimangono nella soluzione gli ioni ossidrili che tra gli anioni hanno la più forte velocità d'emigrazione. Nella rappresentazione grafica del processo, nel punto di neutralizzazione si dovrà notare perciò un cambiamento di direzione della linea che segna la modificazione della conducibilità. L'esperienze di *Daniele Berthelot* (2) hanno dimostrato che l'acido acetico si comporta appunto così.

Consideriamo ora anche il comportamento degli acidi bibasici, cercando di prevedere e di caratterizzare i diversi casi limiti. Questo è facile se teniamo presente il comportamento crioscopico ed il potere conduttore dei diversi acidi bibasici.

(1) Wied. Ann. (1885), 26, 225

(2) Annales de chimie et physique (1891), [6], 24, 19.

Così, in modo un pò grossolano, si può immaginare che un acido bibasico si comporti come l'unione:

a) di due acidi monobasici forti p. es. l'acido solforico, oppure come l'unione;

b) di due acidi monobasici deboli. I risultati da noi ottenuti dimostreranno che l'acido tellurico sarebbe un esempio di acido bibasico debolmente dissociato. Finalmente:

c) come se fosse formato da un acido forte e da uno debole, come p. es. l'acido solforoso.

Tanto per intendersi si chiameranno gli acidi di tipo *a*) acidi forti, del tipo *b*) acidi deboli, del tipo *c*) acidi misti.

Se ambedue gli atomi di idrogeno sostituibili degli acidi bibasici sono fortemente dissociati, cioè se i valori di i si avvicinano a 3, per l'aggiunta successiva di un alcali all'acido bibasico si osserverà un minimo del potere conduttore precisamente quando si sarà aggiunto all'acido due equivalenti di alcali. Così si comportano, secondo *W. R. Whitney* (1) l'acido solforico, e secondo le determinazioni da noi eseguite anche l'acido selenico. Quando invece ambedue gli idrogeni acidi sostituibili sono molto poco dissociati, vale a dire quando i valori di i sono poco discosti dall'unità, il comportamento sarà simile a quello di un acido monobasico debole, vi sarà cioè un aumento della conducibilità. Nella rappresentazione grafica dei valori della conducibilità si dovrebbero osservare due cambiamenti di direzione corrispondenti alla formazione del sale acido e del sale neutro.

Però gli acidi polibasici inorganici deboli da noi studiati (tellurico, borico, arsenioso) hanno da un lato la tendenza a polimerizzarsi, dall'altro danno dei sali sui quali l'acqua agisce da idrolizzante; ne consegue che la neutralizzazione di questi acidi con un alcali, studiata nel modo come si è detto, non può dare risultati molto perspicui. Come sarà mostrato in appresso si possono ciò non ostante avere risultati soddisfacenti studiando il processo inverso.

L'ultimo caso limite possibile, che pare essere tra gli acidi bibasici inorganici anche il più frequente, vien rappresentato da que-

(1) Zeitsch. f. physik. Chemie 20, 45.

gli acidi per i quali i valori di i s'aggirano intorno a 2, cioè da quegli acidi per i quali uno soltanto degli atomi d'idrogeno è fortemente dissociato elettroliticamente, mentre l'altro possiede proprietà acide deboli. In questo caso si osserverà per l'aggiunta di un alcali un minimo del potere conduttore quando all'acido sarà stata aggiunta una molecola di alcali, poi un aumento con una discontinuità corrispondente alla formazione del sale neutro. D. Berthelot ha mostrato che per esempio l'acido fosforico [1] si comporta in questa maniera, come pure, secondo le misure fatte da uno di noi, l'acido contenuto nelle soluzioni di tetracloruro di platino.

Questi sarebbero i diversi casi limite che si possono osservare nella neutralizzazione degli acidi bibasici con una base forte.

Se invece la base che si adopera è una base debole p. es. l'ammoniaca, non così debole però che l'acqua ne possa fortemente idrolizzare i sali (come p. es. sarebbe se si adoperassero le basi aromatiche) bisogna allora tener presente un altro fatto. Nella prima parte del processo di neutralizzazione, fintanto cioè che l'acido non è completamente saturo si avrà un cambiamento delle resistenze elettriche analogo, tanto usando una base forte quanto una base debole e precisamente perchè l'aggiunta tanto dell'una quanto dell'altra produce la formazione del sale e come è noto tutti i sali sono presso a poco egualmente dissociati.

Dopo aver raggiunto però il punto neutro, un eccesso di base forte o di base debole deve avere necessariamente un effetto diverso sulla conducibilità elettrica, e ciò perchè aggiungendo una base forte si aggiungono molecole attive, molecole che prendono parte al trasporto della corrente, mentre nel caso inverso, no. In quest'ultimo caso la conducibilità delle soluzioni dopo aver raggiunto il punto della completa neutralizzazione, resterà pressochè costante, e nella rappresentazione grafica si avrà perciò un cambiamento brusco nella direzione della linea rappresentante l'andamento della neutralizzazione.

Nella scelta degli acidi polibasici da noi studiati, ci siamo attenuti specialmente a quelli che potevano presentare qualche anomalia. In questa scelta e tanto più nella discussione dei risultati abbiamo tenuto sempre presente anche due altri fatti dipendenti

[1] Annales de Chimie et physique (1893) 28, 5.

dallo stato di dissociazione degli acidi, cioè il comportamento degli acidi di fronte agli indicatori ed il comportamento termico degli acidi nella neutralizzazione.

Dei numerosi indicatori in uso abbiamo considerato soltanto la fenolftaleina ed il metilarancio, che fra gli indicatori rappresentano due casi estremi: la fenolftaleina è un acido debolissimo e quindi atto alla titolazione di acidi deboli come l'acetico; non però di acidi debolissimi come il carbonico; il metilarancio invece è un acido abbastanza forte e non può quindi servire alla titolazione di acidi quali l'acetico, ma soltanto di acidi forti quali il cloridrico ed il solforico.

Ora fu osservato che l'acido fosforico mostra una diversa basicità a seconda dell'indicatore che viene usato [1]; e precisamente col metilarancio l'acido fosforico è monobasico, colla fenolftaleina bibasico. Esiste perciò un parallelismo fra la titolazione dell'acido fosforico ed il fenomeno della neutralizzazione studiata per mezzo della conducibilità elettrica. Come fu detto sopra l'acido fosforico avrebbe soltanto un idrogeno fortemente dissociato, quello che si lascia titolare usando il metilarancio, un secondo idrogeno debolmente dissociato che si lascierebbe titolare colle basi usando la fenolftaleina, il terzo idrogeno non sarebbe affatto dissociato.

Non vogliamo qui parlare ora dei fenomeni termici che si osservano nella neutralizzazione degli acidi riserbandoci di farlo, quando sarà necessario, volta per volta.

Le determinazioni vennero fatte nel modo seguente:

Per ogni acido si preparava una serie di soluzioni che contenevano tutte in 25 ccm. la medesima quantità di acido ed una data quantità di alcali diversa per ogni soluzione e dall'una altra sempre crescente. Si aggiungeva perciò ad 1 o 2 ccm. di una soluzione di acido, di cui si determinava il titolo per analisi, un dato numero di centimetri cubici di una soluzione $^1/_{50}$ oppure $^1/_{100}$ norm. di idrato potassico o di ammoniaca e si portava poi il volume a 25 ccm.

Di queste soluzioni si determinava la conducibilità elettrica specifica a 25° usando i metodi noti. I valori della conducibilità dati in questa memoria sono tutti espressi in unità Ohm. Se per ra-

(1) *Joly*. Annales chim. et phys, [6°], 5. 137 (1885).
Engel. Ibidem [6°], 8, 578 (1886).
Geissler. Pharm. Centralblatt, 15, 145 (1894).

gioni di confronto si fece uso di valori di altri sperimentatori dati in unità Siemens, questi furono trasformati in Ohms moltiplicando pel fattore 1,066 determinato da Kohlransch per la trasformazione dei valori trovati col procedimento consigliato da Ostwald.

Gli acidi studiati furono i seguenti:

1	Acido	solforoso
2	„	selenioso
3	„	selenico
4	„	tellurico
5	„	cromico
6	„	arsenico
7	„	fosforoso
8	„	arsenioso
9	„	borico
10	„	jodico
11	„	perjodico

1°. Acido Solforoso.

L'acido solforoso è bibasico, dà due serie di sali semplici, i neutri aventi la formola R_2SO_3 e gli acidi a cui si attribuisce la formola $RHS.O_3$.

L'acido solforoso libero, o per dir meglio la soluzione acquosa di SO_2, che si comporta come se contenesse l'acido H_2SO_3, si può titolare con gli alcali adoperando come indicatore tanto la fenolftaleina quanto il metilarancio. Col primo indicatore però il viraggio avviene dopo aver aggiunto due molecole di alcali per una di H_2SO_3, mentre col secondo già dopo l'aggiunta di una sola molecola (1).

Dalle misure di conducibilità elettrica fatte da Ostwald (2) e ripetute da Bartb (3) risulta che l'acido solforoso si comporta elettricamente come un acido monobasico, cioè esso si dissocia in soluzione negli ioni H ed HSO_3. I sali acidi, secondo Barth, si dis-

(1) *Lunge*, Dingl. polytech. Journal 250, 280.
Thomson. Chem. News, 47, 136.
(2) Journ. f. prak. Chemie [2] 32, 314.
(3) Zeitsch. f. physik. Chem. 9, 176.

socierebbero in modo analogo p. es. K e HSO_3, però le sue misure di conducibilità elettrica potrebbero secondo noi essere altrimenti interpretate onde porle in armonia con altri fatti noti e con altre osservazioni da noi fatte durante il corso di queste esperienze.

I valori ottenuti da Barth per il bisolfito sodico e per il bisolfito potassico sono i seguenti:

	$v =$	32	64	128	256	512	1024
$HNaSO_3$	$\mu =$	86,2	90,3	94,6	98,6	102,1	105,3
$HKSO_3$	$\mu =$	108,6	113,5	118,0	122,3	126,4	129,8

$HNaSO_3 \,.\, \Delta = 19{,}1$
$HKSO_3 \,.\, \Delta = 21{,}2$

Il Barth trova naturalmente che la conducibilità elettrica di questi bisolfiti non è paragonabile a quella di altri sali acidi, perchè la differenza $\mu_{1024} - \mu_{32}$ è troppo piccola in confronto a quella che mostrano p. es. i composti:

	μ_{1024}	—	μ_{32}	=	Δ
$KH(JO_3)_2$	473	—	385,8	=	87,2
$KHSO_4$	530,8	—	339,5	=	191,3
KHFl	272,1	—	130,3	=	141,8
$NaHSO_4$	513,0	—	311,9	=	201,1

Egli ammette perciò pei bisolfiti una dissociazione in due ioni Me ed (HSO_3). Le differenze osservate $\Delta = 19{,}1$ pel bisolfito sodico e $\Delta = 21{,}2$ pel sale potassico, sono però troppo elevate per sali che si dissociassero secondo il suddetto sistema; queste differenze dovrebbero essere in questo caso di circa 10 unità, come è risultato da numerose esperienze. Per spiegare quest'anomalia il Barth ammette senz'altro che nelle soluzioni diluite da lui studiate sia avvenuta un'ossidazione del bisolfito, non curandosi di dimostrare la preferenza dell'acido solforico, nè di confermare p. es. con esperienze crioscopiche, ch'egli fece poi per i solfiti neutri, che la soluzione conteneva realmente due ioni.

Alle conclusioni del Barth si può opporre prima di tutto che,

se le soluzioni contenessero un sale acido dovrebbero mostrare una differenza tra le conducibilità per $v = 32$ e $v = 1024$ l. molto superiore di quella che realmente mostrano. Nè varrebbe opporre che l'acido solforoso libero si comporta alla conducibilità come acido monobasico, vale a dire che uno dei suoi idrogeni sostituibili da metalli non prende parte al trasporto della elettricità, perchè negli esempi di sali acidi da noi citati sopra vi è il fluoruro acido di potassio che mostra una differenza molto forte $\mu_{1024} - \mu_{32} = 272,1 - 130,3 = 141,8$ malgrado che l'acido fluoridrico conduca molto meno e sia quindi molto meno dissociato dell'acido solforoso. Le differenze osservate da Barth sono quelle che si dovrebbero aspettare quando si ammettesse che esistessero in soluzione i pirosolfiti $S_2O_5Me_2$ cioè i sali neutri di un acido bisolforoso. Questa ipotesi non solo sarebbe d'accordo colla regola delle valenze di Ostwald, ma verrebbe anche confermata da altri fatti.

Dai valori della conducibilità elettrica per una diluizione finita è possibile, per mezzo di una tabellina data dal Bredig [1], di calcolare la conducibilità a diluizione infinita che deve essere cocostante: basta aggiungere ai valori μ_v, a seconda del prodotto della valenza dell'anione e del catione, una data quantità.

Ora, addizionando ai valori ottenuti da Barth le costanti date per i sali binari, come sarebbero secondo lui i bisolfiti, non si ottengono per μ_∞ dei valori presso a poco costanti.

Bisolfito sodico.

v	μ_v			μ_∞
32	86,2	+	14,9	= 101,1
64	90,3	+	11,7	= 102,0
128	94,6	+	8,5	= 103,1
256	98,6	+	5,4	= 104,0
512	102,1	+	4,3	= 106,4
1024	105,3	+	3,2	= 108,5

Pel sale potassico:

[1] Zeit. f. physik. Chemie 13, 198.

Bisolfito potassico.

v	μ_v			μ_∞
32	108,6	+ 14,9	=	123,5
64	113,5	+ 11,7	=	125,2
128	118,0	+ 8,5	=	126,5
256	122,3	+ 6,4	=	128,7
512	126,4	+ 4,3	=	130,7
1024	129,8	+ 3,2	=	133,0

Come si vede i valori calcolati per μ_∞ ammontano gradatamente, mentre se si calcolano considerando i bisolfiti come sali ternari si ottengono numeri assai più concordanti:

Bisolfito sodico.

v	μ_v			μ_∞
32	86,2	+ 26,6	=	112,8
64	90,3	+ 22,4	=	112,7
128	94,6	+ 17,0	=	111,6
256	98,6	+ 12,8	=	111,4
512	102,1	+ 8,5	=	110,1
1024	105,3	+ 6,4	=	111,7
			Media	111,7

Bisolfito potassico.

v	μ_v			μ_∞
32	108,6	+ 26,6	=	135,2
64	113,5	+ 22,4	=	135,9
128	118,0	+ 17,0	=	135,0
256	122,3	+ 12,8	=	135,1
512	126,4	+ 8,5	=	134,9
1024	129,8	+ 6,4	=	136,2
			Media	135,4

Dai valori μ_∞ del sale sodico e del sale potassico si può calcolare la velocità di emigrazione dell'anione deducendo da μ_∞ quella del catione corrispondente:

$$111{,}7 - 52{,}4 = 59{,}3$$
$$135{,}4 - 75{,}2 = 60{,}2.$$

Con quanto si venne esponendo sulla natura dei bisolfiti alcalini s'accordano in parte anche le osservazioni calorimetriche di M. Berthelot [1].

Secondo quest'egregio autore il bisolfito potassico disciolto, recentemente preparato, sviluppa con un equivalente d'idrato potassico diluito + 15,2 cal.

Ma se si porta il liquido a 100°, oppure se lo si conserva durante qualche tempo, prima di trattarlo con idrato potassico diluito, si ottiene soltanto uno sviluppo di + 12,9 cal.

Il bisolfito iniziale $HKSO_3$, contenuto in principio nella soluzione, si è trasformato, in seno alla soluzione stessa in metasolfito o pirosolfito sviluppando 2,6 cal.

Il bisolfito sodico propriamente detto HSO_3Na, secondo Berthelot, non parrebbe esistere a temperatura ordinaria, le soluzioni conterrebbero a tutta prima già del pirosolfito.

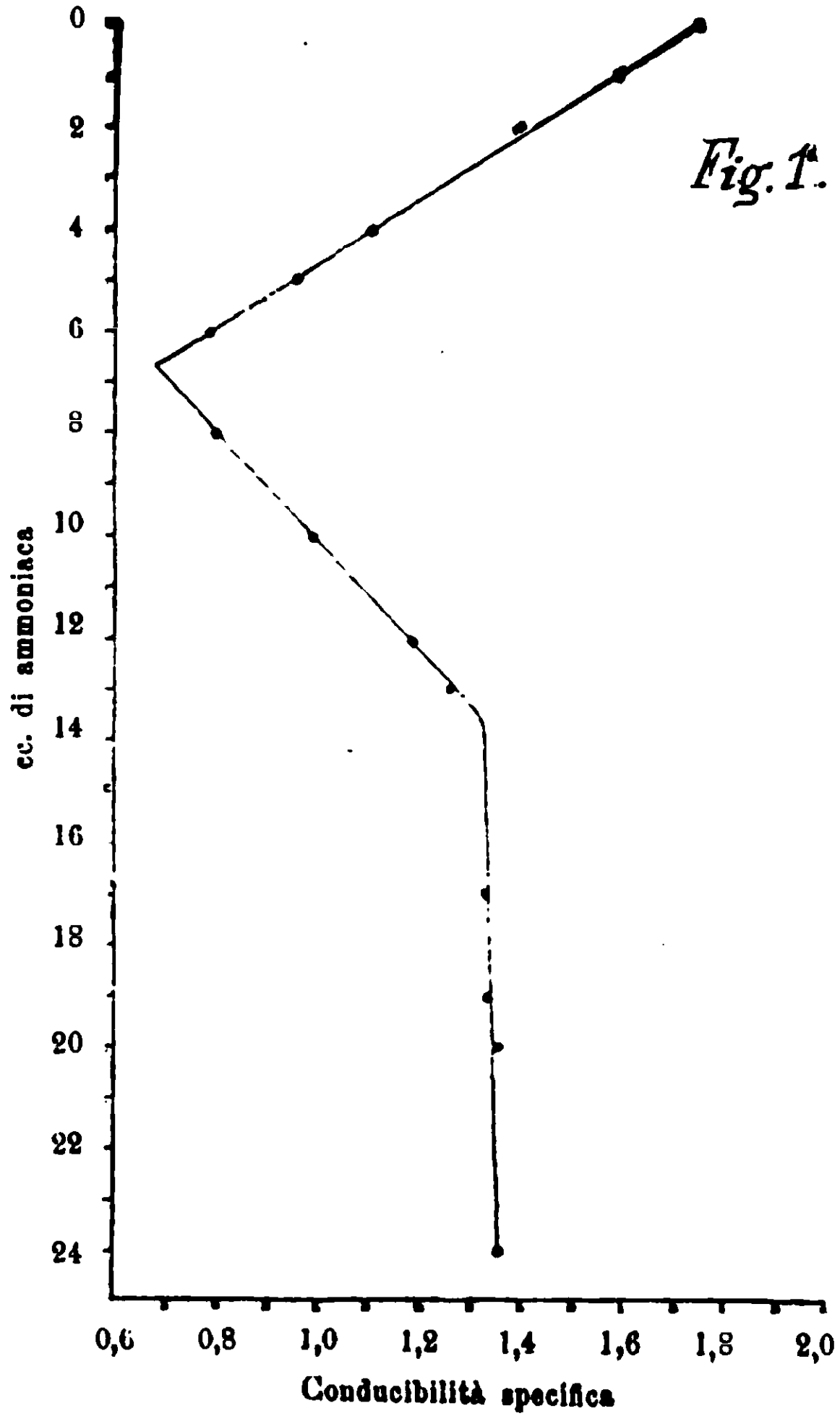
Noi abbiamo studiato l'andamento della neutralizzazione delle soluzioni di acido solforoso preparate di fresco, usando come basi l'idrato potassico e l'ammoniaca.

1 ccm. della soluzione di H_2SO_3 veniva neutralizzata, adoperando come indicatore il metilarancio, da ccm. 6,7 di alcali $^1/_{50}$ normale.

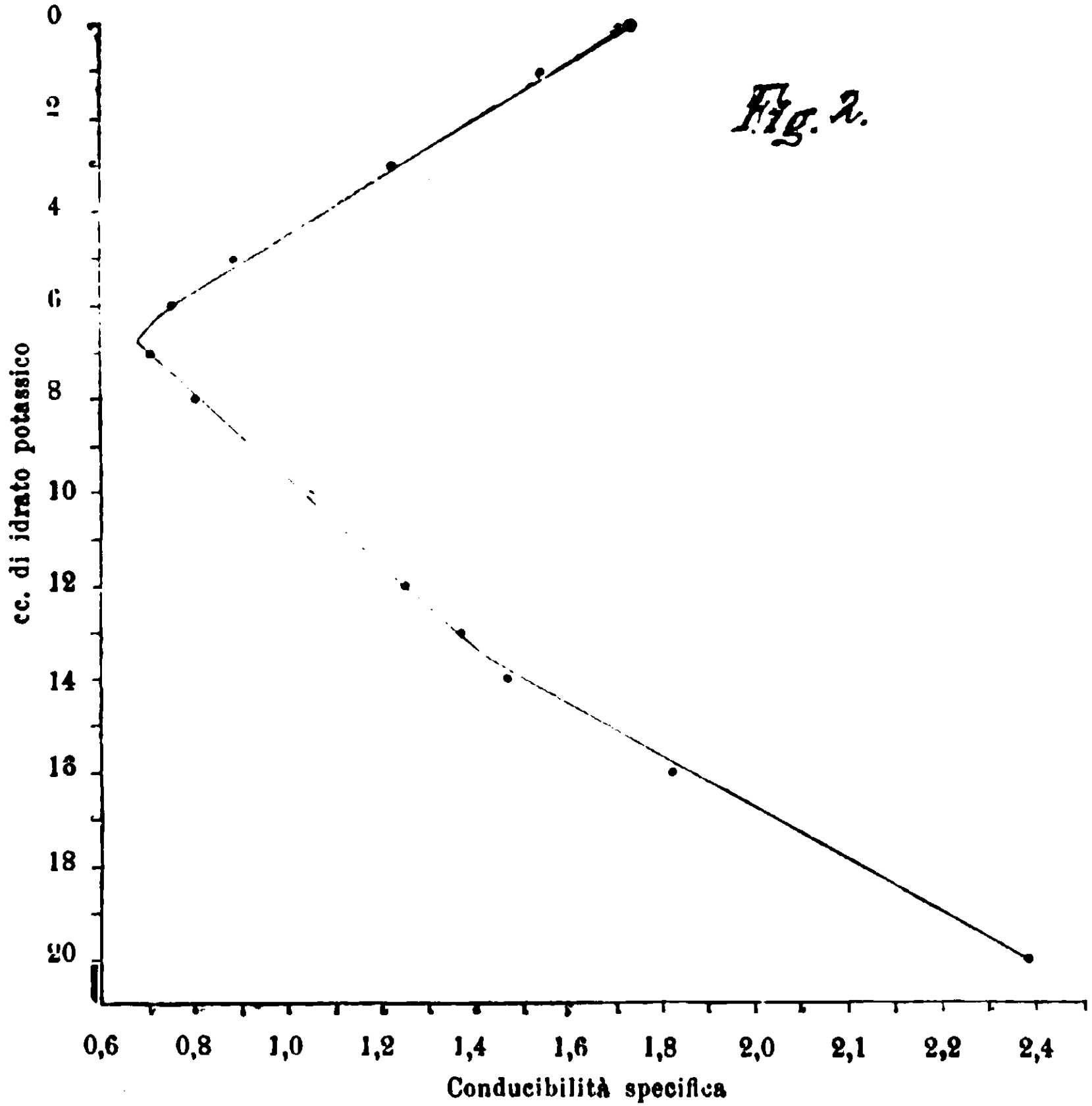
[1] Ann. de Chimie et physique [6], III, 242 (1884).

ccm. d'alcali $^1/_{50}$ nor.	NH_3 λ	KOH λ	Mol. d'alcali per una d'acido
0	1,74	1,74	0,00
1	1,58	1,54	0,15
2	1,38	—	0,30
3	—	1,22	0,45
4	1,09	—	0,60
5	0,952	0,881	0,75
6	0,782	0,755	0,90
7	—	0,704	1,05
8	0,794	0,800	1,19
10	0,984	1.05	1,49
12	1,18	1,25	1,79
13	1,25	1,37	1,94
14	—	1,47	2,09
16	—	1,82	2,39
17	1,33	—	2,54
19	1,33	—	2,84
20	1,35	2,57	2,98
24	1,36	—	3,58

Acido solforoso ed ammoniaca.



Acido solforoso ed idrato potassico.



Lo studio della neutralizzazione mediante l'idrato sodico non fu fatto avendo osservato che l'idrato potassico, base forte, e l'ammoniaca, base debole, mostrano l' identico comportamento rispetto a questo acido.

Riassumendo quanto si è detto sull'acido solforoso, diremo che:

L'andamento delle neutralizzazioni dimostra che l'acido solforoso è un acido bibasico a funzione mista, lo che poi è confermato dalla conducibilità elettrica dell'acido libero.

I sali acidi sono da ritenersi o derivati da un acido bisolforoso $Me_2S_2O_5$ o aventi formola doppia. Questi sali acidi verrebbero subito trasformati in sali neutri da un eccesso di alcali.

2.° Acido Selenioso.

Analogo completamente al solforoso è l' acido selenioso. È un acido bibasico perchè dà sali della sua forma X_2SeO_3, ma mostra, secondo Ostuald una conducibilità analoga a quella di un acido monobasico poichè se si volesse riferirla invece che al peso molecolare all'equivalente, i numeri che si otterrebbero non potrebbero confrontarsi con quelli di altri acidi.

Quest'acido oltre ai sali neutri X_2SeO_3 dà anche i sali acidi corrispondenti ai bisolfiti ed ai quali si attribuisce la formola $XHSeO_3$, e sali contenenti due molecole di anidride seleniosa per un equivalente metallico $KH_3Se_2O_6$, $Li\ H_3Se_2O_6$, $(NH_4)\ H_3Se_2O_6$.

Non esistono misure di conducibilità elettrica di seleniti neutri od acidi. Abbiamo perciò voluto riempire questa lacuna.

Le soluzioni, contenenti in 32 litri il peso di $^1/_2$ Na_2SeO_3 o $NaHSeO_3$ in grammi, furono preparate mescolando le quantità opportune di una soluzione di anidride seleniosa di cui si conosceva il titolo, con idrato sodico titolato. Il titolo delle soluzioni d'acido selenioso fu stabilito acidimetricamente. Usando il metilarancio una molecola di alcali corrisponde ad una di acido, ciò che si stabilì sciogliendo una data quantità di anidride seleniosa e poi titolando. Usando invece la fenolftaleina si ottiene la colorazione rossa un po' prima che ad una molecola di acido siansi aggiunte due molecole di alcali.

I numeri sottoriferiti sono le medie di diverse serie di determinazioni fatte con soluzioni indipendenti:

Selenito sodico $^1/_2$ Na_2SeO_3.

v	μ	
32	85,87	
64	92,45	
128	96,35	$\mu_\infty = 112,6$
256	99,44	$\Delta = 19,1$
512	102,9	
1024	105,0	

Come si vede, i valori ottenuti pel selenito sodico neutro sono normali, quelli cioè che si dovrebbero aspettare pel sale neutro di un acido bibasico.

Biselenito sodico.

v	μ	
32	79,42	
64	84,15	
128	89,52	
256	92,91	$\mu_\infty = 106$
512	96,71	$\Delta = 21,1$
1024	100,5	

I valori del biselenito sodico sono analoghi a quelli citati più sopra per i bisolfiti. Più che il comportamento di un sale acido i biseleniti mostrano quella di un sale neutro di un acido bibasico.

In favore di ciò parla la differenza $\mu_{1024} - \mu_{32} = 21,1$ e il calcolo della conducibilità a diluizione infinita in base ai numeri ottenuti. Nel caso dei biseleniti è più difficile di parlare di ossidazione delle soluzioni per spiegare l'aumento troppo rapido dei valori della conducibilità. Noi dobbiamo perciò attribuire ai biseleniti una formola capace di spiegare questo loro caratteristico comportamento e considerarli precisamente come:

$$X_2Se_2O_5 \text{ oppure } (SeO_3H)_2X_2.$$

L'andamento della neutralizzazione studiato coll'idrato potassico

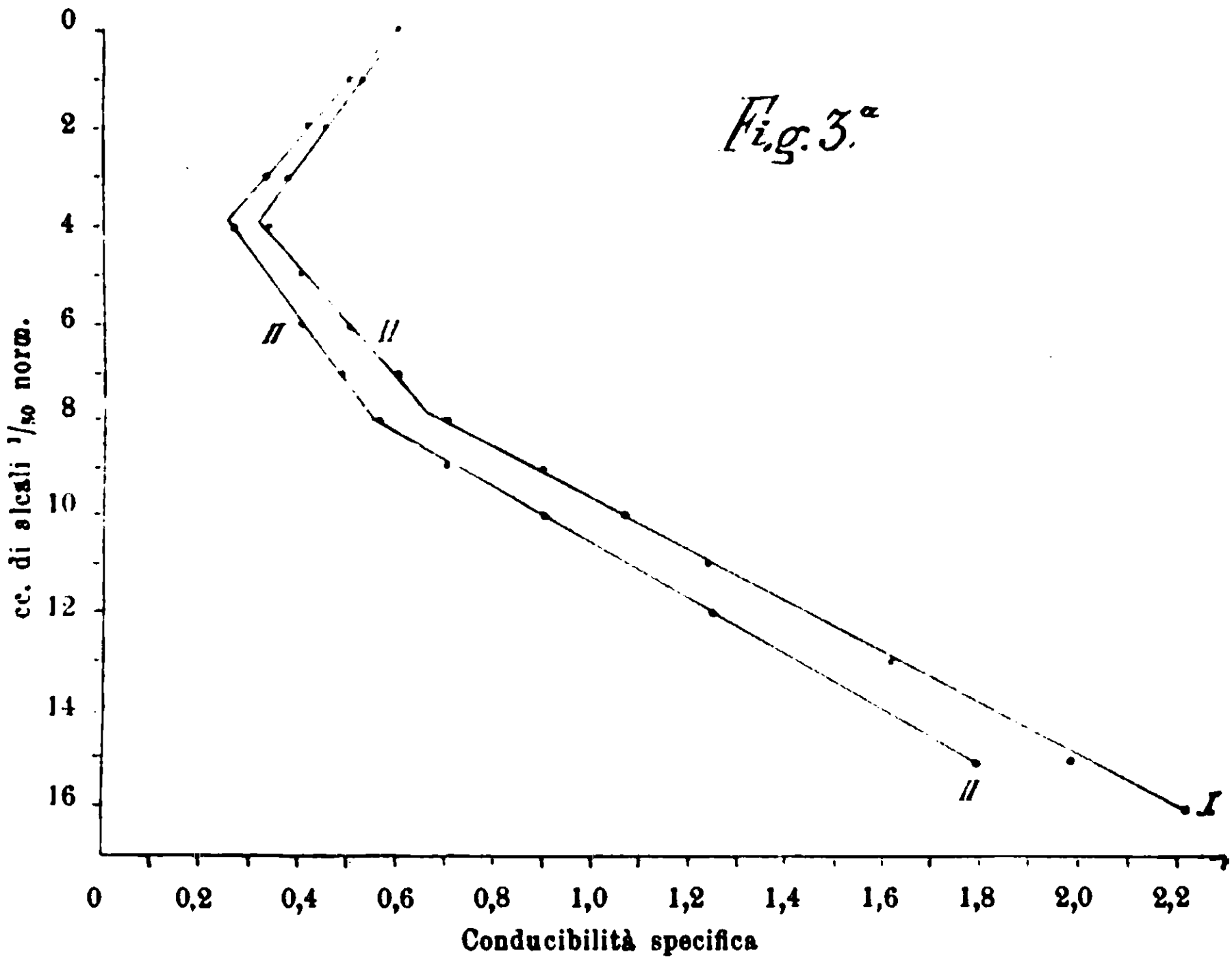
e coll'idrato sodico fu quello che in realtà doveva prevedersi da quanto si disse più sopra. Si ha il minimo di conducibilità colla formazione del biselenito, precisamente come per l'acido solforoso.

1ª *Soluzione.* — 5 ccm. di questa soluzione venivano neutralizzati con 19,5 ccm. di idrato sodico $^1/_{50}$ norm. usando il metilarancio come indicatore.

Le soluzioni esaminate contenevano 1 ccm. di questa soluzione.

ccm. di alcali $^1/_{50}$ aggiunti	KOH λ	NaOH λ	Mol. di alcali per una di SeO_2
0	0,610	0,610	0,000
1	0,534	0,500	0,256
2	0,451	0,417	0,513
3	0,376	0,336	0,767
4	0,339	0,265	1,026
5	0,407	—	1,280
6	0,503	0,405	1,434
7	0,596	0,485	1,794
8	0,706	0,562	2,052
9	0,897	0,695	2,306
10	1,07	0,893	2,564
11	1,24	—	2,820
12	—	1,25	3,077
13	1,61	—	3,333
15	1,99	1,79	3,846
16	2,22	—	4,102

Acido selenioso e idrato potassico I.
" " " sodico II.



2ª *Soluzione.* — Conteneva gr. 1,7278 di H_2SeO_3 in 100 ccm.

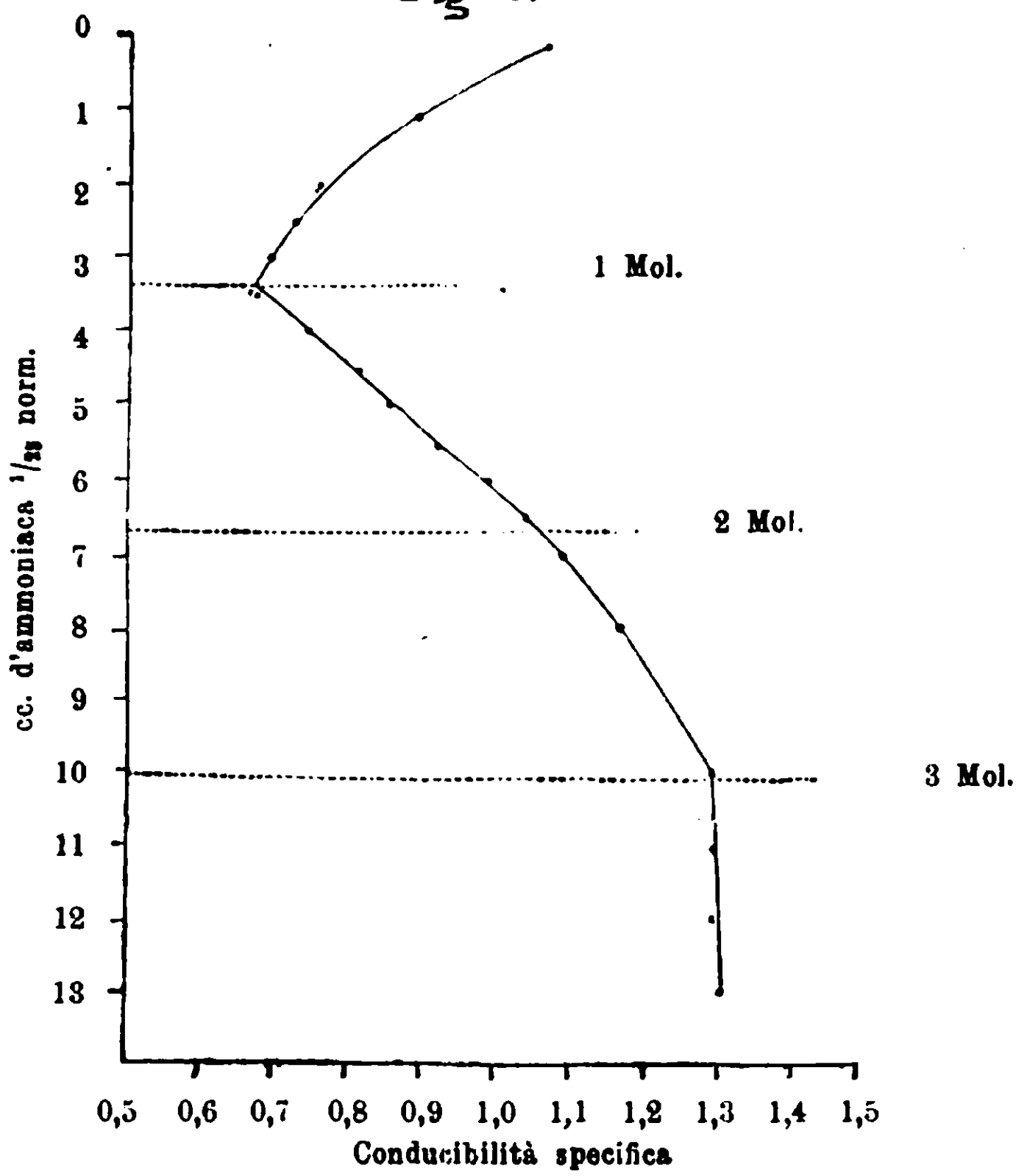
Si adoperò 1 ccm. di questa soluzione e ammoniaca $^1/_{25}$ norm. ccm. 3,35 dell'ammoniaca adoperata contenevano tanta ammoniaca che riferita alla quantità di acido selenioso disciolto in 1 ccm. corrispondeva ad una molecola.

ccm. d'$NH^3n/_{25}$ aggiunti	λ	Molecole d'NH_3 por 1 mol. d'acido
0	1,07	0,000
1	0,890	0,298
2	0,755	0,597
2 $^1/_2$	0,723	0,746
3	0,689	0,895
3 $^1/_2$	0,670	1,045
4	0,738	1,194
4 $^1/_2$	0,813	1,343

ccm. d'$NH^5n/_{35}$ aggiunti	λ	Molecole d'NH_3 per 1 mol. d'acido
5	0,850	1,492
5 $^1/_2$	0,919	1,642
6	0,988	1,791
6 $^1/_2$	1,04	1,940
7	1,09	2,089
8	1,17	2,388
10	1,30	2,985
11	1,30	3,283
12	1,30	3,582
13	1,31	3,880

Acido selenioso ed ammoniaca.

Fig 4.ª



Il comportamento dell'acido selenioso con l'ammoniaca è alquanto strano. Si ha difatti, come si doveva, un minimo di conducibilità dopo che ad una molecola di acido si è aggiunta una molecola d'ammoniaca.

Era però da prevedersi che, dopo aver aggiunto la seconda molecola d'ammoniaca la oonducibilità dovesse rimanere quasi costante; questa previsione però non fu confermata poichè la costanza dei valori fu soltanto raggiunta dopo aver aggiunto tre molecole di ammoniaca ad una molecola d'acido.

Anche una seconda serie d'esperienze, che qui non riportiamo ha confermato questo fatto.

La conseguenza immediata che da esso si trarrebbe è d'ammettere la formazione di un sale contenente tre equivalenti d'ammoniaca per una molecola di SeO_2. Quest'ipotesi, che troverebbe soltanto un appoggio indiretto nel comportamento dell'acido periodico, non è resa plausibile da nessun altro fatto.

Noi crediamo pertanto, almeno fino a prova contraria, più logico ammettere che qui non si tratti di un caso di salificazione, ma piuttosto che il fenomeno sia dovuto ad una dissociazione idrolitica.

Difatti, accennando al comportamento acidimetrico dell'acido selenioso, s'è detto che nella titolazione di tale acido mediante una base e la fenolftaleina, la colorazione rosa apparisce prima di aver aggiunto ad una molecola di acido due equivalenti di alcali. Questo comportamento dell'acido selenioso ci indica che il selenito neutro, sodico o potassico è in parte idrolizzato e lo sarà dunque, ed a maggior ragione, anche il selenito d'ammonio. Vale a dire che, quando ad una molecola di SeO_2 si erano aggiunte due molecole d'ammoniaca, non tutto il biselenito o selenito acido che sia, si era trasformato in selenito neutro, ma tale trasformazione era soltanto avvenuta parzialmente. Aggiungendo ancora ammoniaca la quantità idrolizzata del selenito neutro diminuisce, aumenta in conseguenza il numero delle molecole conduttrici e quindi anche la conducibilità stessa, la quale cresce finchè l'eccesso di ammoniaca è sufficiente ad annullare l'idrolisi del selenito neutro. Da questo punto in poi una nuova aggiunta d'ammoniaca farà aumentar di poco la conducibilità.

La coincidenza strana sta in ciò, che questo punto corrisponde proprio all'aggiunta di tre molecole d'ammoniaca.

Vedremo se ricerche ulteriori confermeranno questa interpretazione.

Allo scopo di confronto abbiamo tentato di studiare l'acido telluroso, ma la sua solubilità nell'acqua è risultata troppo esigua per poter fare delle osservazioni attendibili.

3.° Acido Selenico.

Abbiamo studiato l'acido selenico per vedere il comportamento anche di un acido bibasico, per il quale non era da prevedersi nulla di anormale.

La conducibilità elettrica dell'acido selenico è quella di un acido bibasico forte, ciocchè si accorda anche col suo comportamento acidimetrico. 5 ccm. della nostra soluzione di acido selenico consumarono ccm. 16,7 d'idrato sodico $^1/_{10}$ norm. adoperando come indicatore la fenolftaleina.

Viceversa 10 ccm. della stessa soluzione $n/_{10}$ di idrato sodico, adoperando come indicatore il metilarancio, furono neutralizzati da 3 ccm. della stessa soluzione acida, precisamente in accordo con quanto si calcola dalla proporzione

$$5 : 16,7 = x : 10.$$

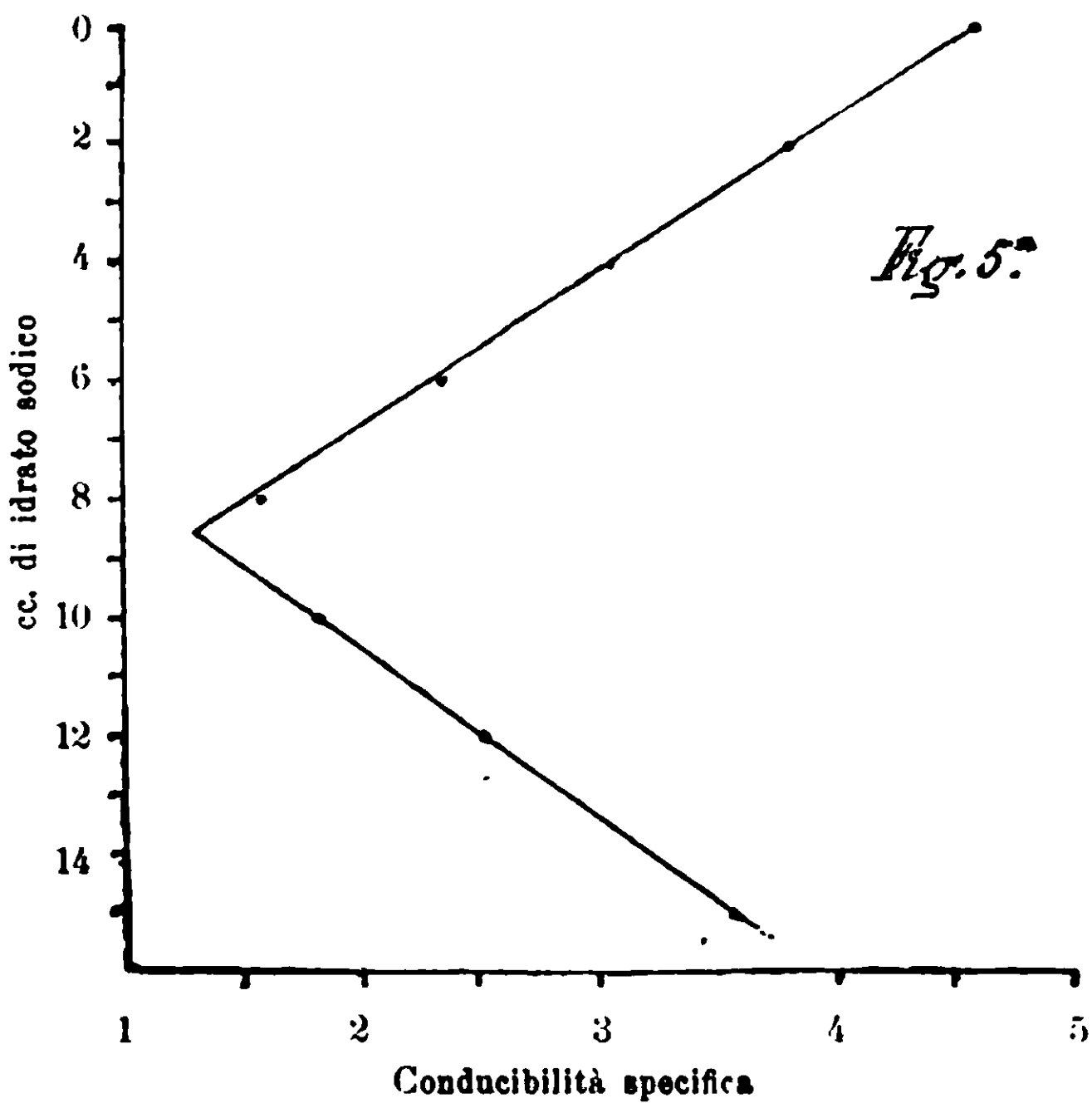
Anche i valori del calore di neutralizzazione, secondo Berthelot, sono i medesimi che per l'acido solforico.

Per le determinazioni si adoperò 1 ccm. della soluzione suddetta e idrato potassico $^1/_{25}$ norm.; ccm. 8,59 di $NaOHn/_{25}$ corrispondono a 2 mol. di NaOH, riferendosi alla quantità di H_2SeO_4 contenuta in 1 ccm.

Ecco i risultati:

ccm. di NaOHn/25 aggiunti	λ	Mol. di soda per 1 mol. di acido
0	4,59	0,000
2	3,80	0,465
4	3,05	0,931
6	2,34	1,397
8	1,58	1,862
10	1,82	2,328
12	2,51	2,793
15	3,56	3,492

Acido selenico e idrato sodico



Come si vede si ha un minimo della conducibilità soltanto quando si aggiungono due molecole di idrato sodico ad una d'acido selenico.

4.° Acido Tellurico.

È generalmente considerato analogo all'acido solforico e selenico, differenzia però di fatto moltissimo da ambedue: è debolissimo, presso a poco energico quanto l'acido carbonico o quanto l'idrogeno solforato.

Difatti, secondo K. B. Heberlein [1] non si lascia titolare con gli alcali anche adoperando la fenolftaleina come indicatore, la colorazione rossa si manifesta prima di aver aggiunto una molecola di idrato sodico per una molecola d'acido tellurico. Però, se la titolazione si fa in presenza di glicerina, come Jörgensen [2] ha fatto per l'acido borico, allora, sempre secondo le esperienze di Heberlein, il consumo di alcali corrisponde al rapporto $1NaOH : 1H_2TeO_4$.

Se nella titolazione si adopera la barite, siccome il tellurato di bario è insolubile, allora si consuma una molecola di barite per una di acido tellurico.

La conducibilità dell'acido tellurico non era finora stata determinata, i numeri da noi ottenuti hanno dimostrato la debolezza estrema di quest'acido.

La soluzione $N/_{32}$, di cui ci siamo serviti per le determinazioni, fu fatta sciogliendo una quantità pesata di $H_2TeO_4 + 2H_2O$ nella quantità necessaria d'acqua. Data la grande resistenza che le soluzioni d'acido tellurico oppongono al passaggio della corrente i numeri sottoriportati non possono considerarsi molto esatti.

Temperatura 25°.

a	μ	Idrog. solforato	Acido cianidrico
32	0,73	0,91	0,46
64	0,85	—	—
128	1,00	—	—
256	1,34	—	—
512	2,00	—	—
1024	5,00	—	—

(1) Beiträge sur Kenntniss des Tellurs. Inaug. Diss. Basel 1898.

(2) Zeitsch. f. angewandte Chemie 1897, 5.

L'acido è quindi poco dissociato, cosa che è anche confermata dalle esperienze crioscopiche di Heberlein dalle quali risulta $i = 1,05$.

Le esperienze di neutralizzazione non si fecero, per ragioni sperimentali, nel modo usato per gli altri acidi fin qui trattati, ma si operò invece nel modo inverso e precisamente si aggiunse ad 1 ccm. d'idrato sodico un dato numero di centimetri cubici di soluzione $^1/_{100}$ normale di acido, portando poi il volume a 25 ccm.

Siccome l'idrato sodico conduce molto più di un sale neutro, così aggiungendo ad esso acido tellurico si doveva osservare una diminuzione di conducibilità fintanto che tutto l'idrato sodico non fosse stato neutralizzato. L'aggiunta poi di una maggior quantità di acido tellurico avrebbe dovuto cambiar di poco la conducibilità essendo esso, come or ora fu visto, poco conduttore.

Ecco i numeri ottenuti:

ccm. d'acido $n/_{100}$ aggiunti	λ	Mol. di acido per una di NaOH
0	0,809	0,00
2	0,688	0,2
5	0,475	0,5
8	0,335	0,8
9	0,326	0,9
10	0,312	1,0
12	0,318	1,2
15	0,322	1,5

Idrato sodico e acido tellurico

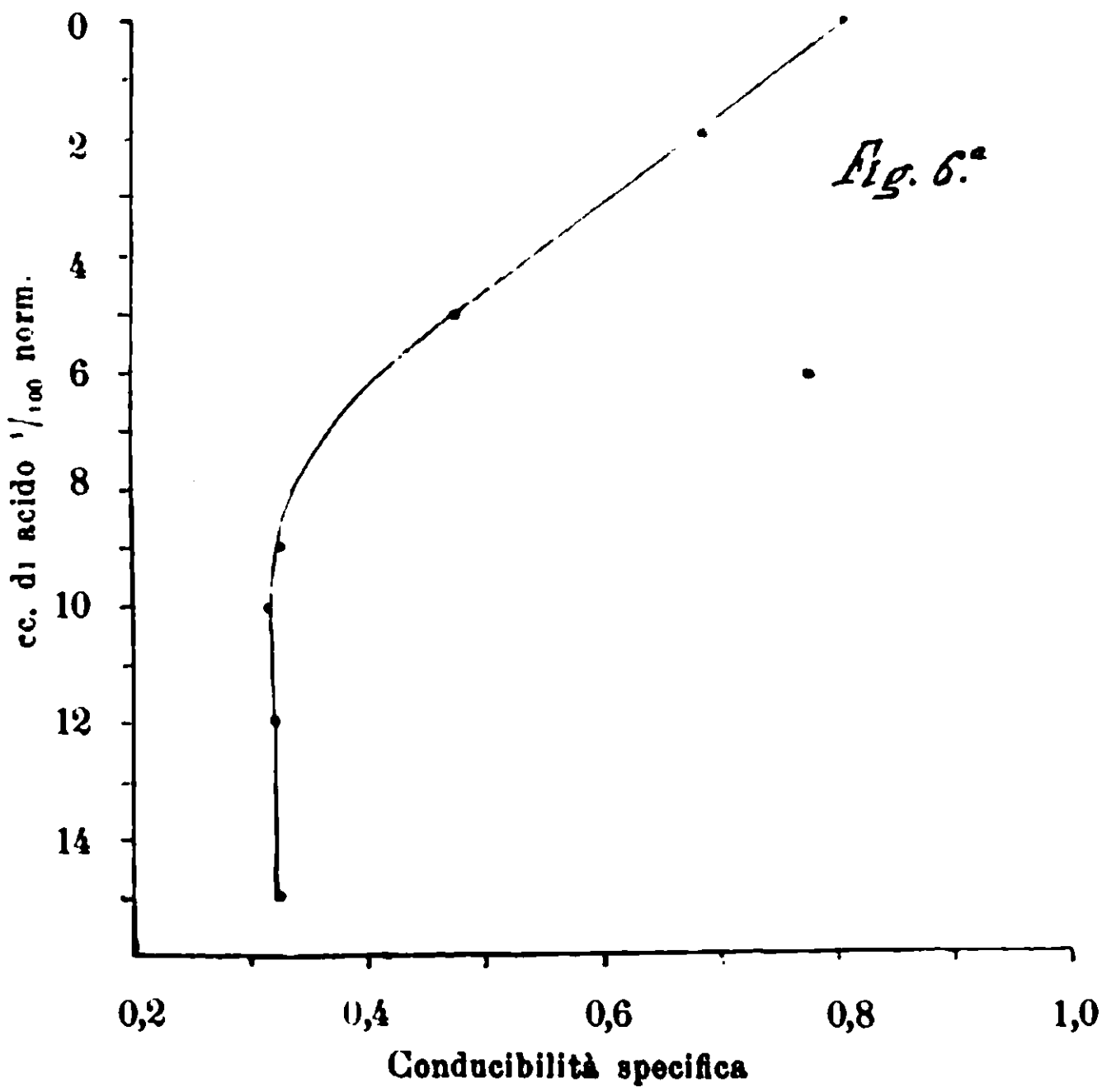


Fig. 6.ª

I numeri surriferiti sono graficamente rappresentati nella figura VI annessa. Tanto da questa quanto da quelli si vede chiaramente che il punto neutro si ottiene quando si è aggiunto ad una molecola di idrato sodico una molecola d'acido, corrispondentemente a quanto avviene nella titolazione dell'acido tellurico in presenza di glicerina.

Anche le conclusioni che si possono dedurre dai valori, dati da Heberlein nella sua dissertazione, per il calore di neutralizzazione confermano quanto si è detto sopra.

$$[H_2TeO_4 . Aq + 2NaOHAq] = 13380 \text{ cal.}$$

Si sviluppa presso a poco tanto calore quanto neutralizzando una molecola d'acido formico o d'acido acetico con una d'idrato sodico ed un po' meno di quello che corrisponde alla formazione di una molecola d'acqua.

Da quanto si è detto crediamo si possa concludere che in soluzione acquosa si formano soltanto i bitellurati alcalini. Si trattava

di vedere se a questi sali si dovesse attribuire la formola $HXTeO_4$ oppure la formola doppia.

Si preparò perciò una soluzione contenente, sciolti in 32 litri, un grammo molecola di acido tellurico ed uno di idrato sodico.

I risultati ottenuti a 25° sono i seguenti:

Tellurato acido di sodio.

v	μ	
32	90,65	
64	94,83	
128	98,33	
256	100,5	$\Delta = 17$
512	103,9	
1024	107,6	

La differenza $\mu_{1024} - \mu_{32} = 17$ è troppo alta per un elettrolita binario, ma al tempo stesso anche troppo bassa per un elettrolita ternario. Veramente il Walden [1] trovò per il metarsenito sodico solamente $\Delta = 18$ e per il pirotartrato sodico $\Delta = 17$ invece di circa 21; siccome la basicità dell'acido pirotartarico è sicura, così egli non si perita di ammettere per il metarsenito la formola doppia $As_2O_4Na_2$, ciò che faremo anche noi per il tellurato acido di sodio che scriveremo:

$$(H_2Te_2O_8)Na_2 \text{ oppure } Na_2Te_2O_7.$$

Anche il metaborato sodico ha un comportamento perfettamente analogo.

5.° Acido Cromico.

Quest'acido da molti è ritenuto completamente simile all'acido solforico, ma ben considerando esso ne differenzia per parecchi riguardi.

Se si pigliano in esame i valori della conducibilità elettrica dell'acido cromico si vede, dal poco aumento che essa subisce coll'aumentare della diluizione, che deve esser vicina al suo massimo.

[1] Zeitsch. f. physik. Chemie II, 51.

Questo massimo però è circa 380, cioè il valore estremo a cui si avvicinano gli acidi monobasici, mentre gli acidi bibasici che sono quasi completamente dissociati mostrano valori doppi di quello.

Questo fatto si spiega ammettendo che in soluzione, l'acido cromico libero non sia H_2CrO_4, ma $H_2Cr_2O_7$, cioè che in soluzione sia contenuto l'acido bicromico.

Questa interpretazione si accorda: 1) colla tendenza dell'acido cromico a dare facilmente i bicromati che, pel loro comportamento, non sono da paragonarsi ai bisolfati; 2) coll'eguaglianza del colore delle soluzioni dell'acido libero con quello delle soluzioni dei bicromati, corrispondenza che si estende anche ai rapporti quantitativi di assorbimento della luce [1] e finalmente, come ha dimostrato Ostwald [2] 3) col comportamento crioscopico delle soluzioni acquose dell'acido cromico.

Però, malgrado si debba ammettere che l'acido cromico sia contenuto in soluzione in forma di acido bicromico, pure bisogna riconoscere che quest'ultimo deve essere assai instabile.

Difatti, come abbiamo trovato, le soluzioni di acido cromico si lasciano titolare con gli alcali p. es. coll'idrato sodico o baritico, e se si usa come indicatore la fenolftaleina, il viraggio avviene precisamente quando si sono aggiunti due equivalenti d'alcali per una molecola di CrO_3.

Vogliamo notare incidentalmente che nel corso di alcuni studi sugli acidi fosfomolibdici, uno di noi ha trovato che le soluzioni d'acido molibdico, ottenute facendo bollire per lungo tempo l'anidride molibdica coll'acqua, titolate con idrato sodico e la fenolftaleina come indicatore, consumano un equivalente d'idrato alcalino per una molecola di MoO_3, come se nelle soluzioni fosse contenuto un acido bimolibdico $H_2Mo_2O_7$ analogo al bicromico. Come s'è visto precedentemente anche l'acido tellurico si comporta alla titolazione come monobasico ed i bitellurati, che hanno probabilmente formola doppia, sono i sali stabili in soluzione acquosa.

A conferma della poca stabilità dell'acido bicromico $H_2Cr_2O_7$ sta anche il fatto che i suoi sali neutri, i bicromati non sono stabili

(1) H. Settegast. Wied. Ann. 7, 242 (1879).

(2) Zeitsch. f. physik. Chemie 2, 78.

in diluizioni forti, come le misure fatte da P. Walden ([1]) lo stanno a dimostrare.

Si ha quindi per l'acido cromico un caso alquanto complicato, da una parte i cromati alcalini neutri Me_2CrO_4 hanno reazione alcalina, d'altra i bicromati neutri si decompongono in soluzione diluita.

I cromati acidi del tipo $MeHCrO_4$ dovrebbero essere perciò uno dei prodotti di decomposizione dei due sali neutri citati.

È da ricordarsi che due soluzioni equivalenti, una preparata col bicromato sodico, l'altra aggiungendo ad una molecola di CrO_3 una di alcali si comportano completamente allo stesso modo.

La neutralizzazione delle soluzioni di acidocromico fu da noi studiata coll'idrato sodico e con l'ammoniaca $^1/_{50}$ normali.

1 ccm. della soluzione adoperata conteneva tanto acido cromico che questo stava nel rapporto di una molecola ad una molecola, coll' lacali contenuto in ccm. 5,8 di una soluzione $^1/_{50}$ norm.

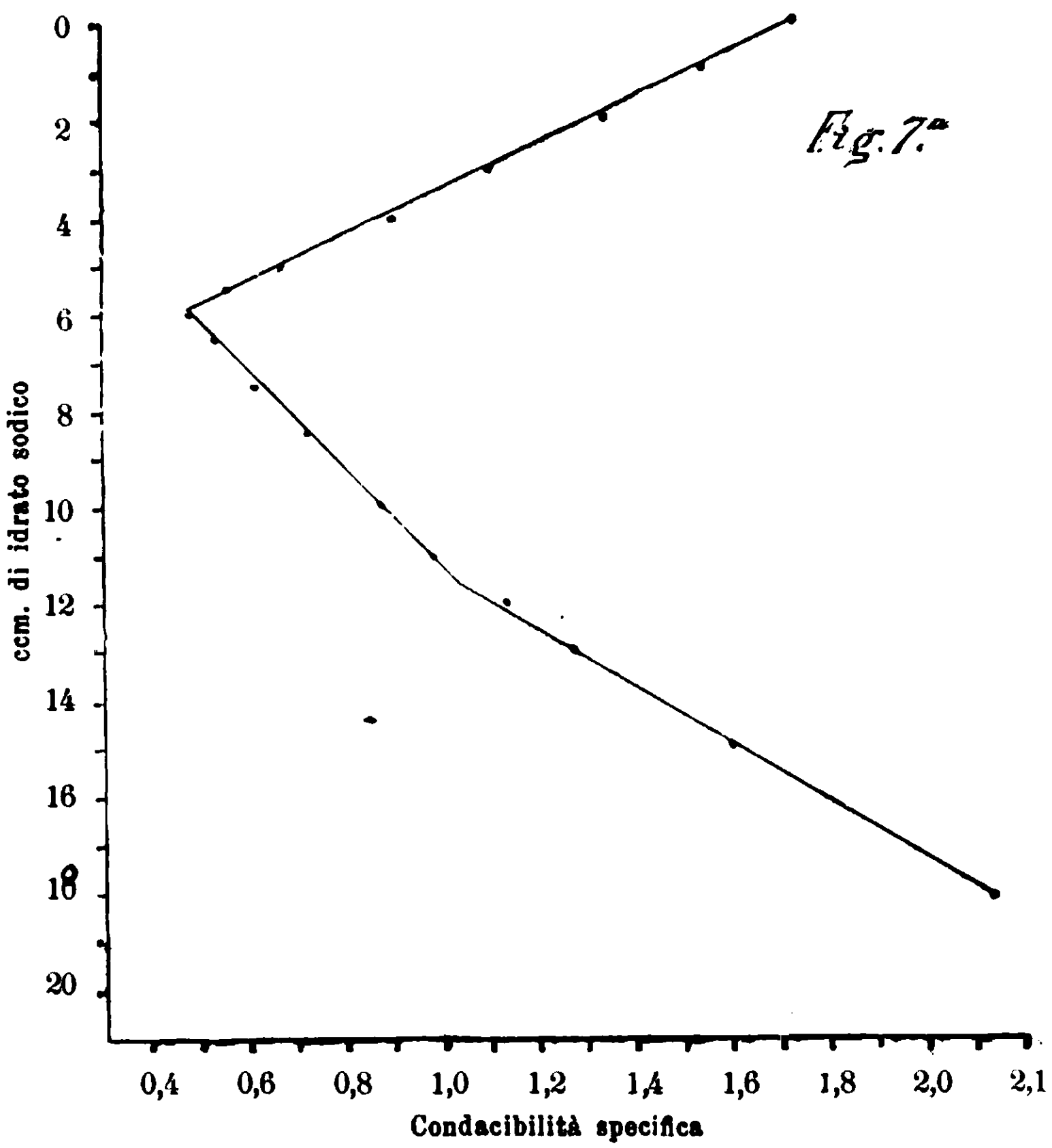
Ecco i risultati:

ccm. di alcali $^1/_{50}$ norm. aggiunti	NaOH λ	NH_3 λ	Molecole di alcali per 1 mol. d'acido
0	1,73	1,73	0,000
1	1,54	1,53	1,174
2	1,34	1,35	0,348
3	1,10	—	0,522
4	0,898	0,915	0,696
5	0,665	0,719	0,870
5 $^1/_2$	0,549	—	0,957
6	0,482	0,612	1,04
6 $^1/_2$	0,534	—	1,13
7	—	0,729	1,22
7 $^1/_2$	0,612	—	1.30
8 $^1/_2$	0,721	—	1,48

([1]) loc. cit.

ccm. di alcali $^1/_{20}$ norm. aggiunti	NaOH λ	NH_3 λ	Molecole di alcali per 1 mol. d'acido
9	—	0,956	1,57
10	0,875	—	1,74
11	0,984	1,18	1,91
12	1,13	1,28	2,09
13	1,27	—	2,26
14	—	1,32	2,44
15	1,59	—	2,61
17	—	1,33	2,96
18	2,13	—	3,13
20	—	1,34	3,48

Acido cromico e idrato sodico



Acido cromico ed ammoniaca

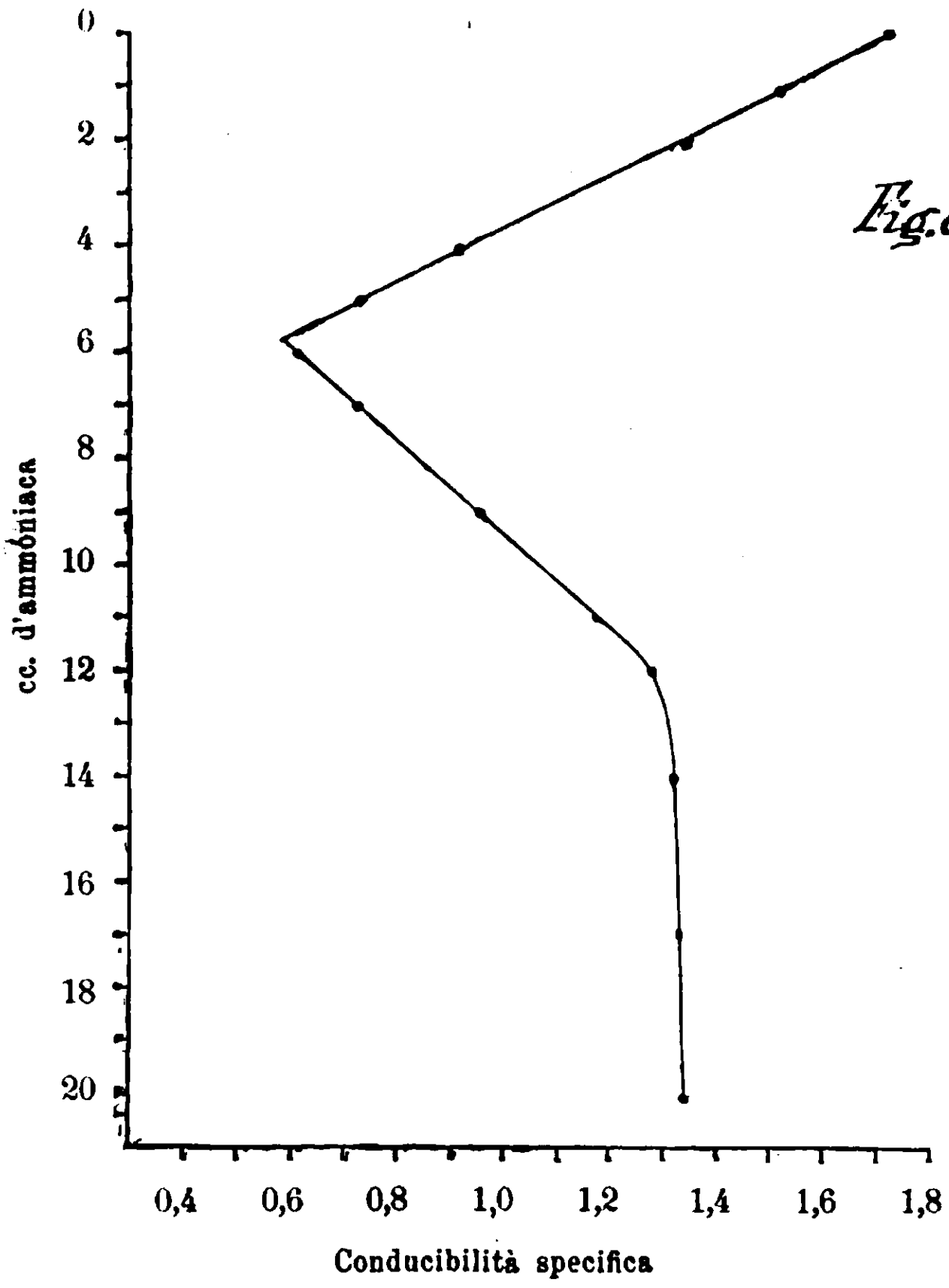


Fig. 8.ª

Il comportamento dell'acido cromico è dunque identico, da quanto si deduce dai numeri surriferiti e dalla figura, a quello degli acidi solforoso, selenioso precedentemente studiati; si differenzia perciò nettamente dagli acidi selenico e solforico, differenza che del resto era prevedibile data la sua conducibilità elettrica ed il suo comportamento crioscopico.

6.° Acido arsenico.

Quest'acido, tanto pel suo comportamento chimico quanto pel suo comportamento fisico somiglia moltissimo all'acido fosforico; anch'esso, come quest'ultimo, nella titolazione con gli alcali si presenta monobasico o bibasico a seconda che si usa come indicatore il metilarancio

o la fenolftaleina. Si comporta propriamente da tribasico soltanto in alcuni sali insolubili, precisamente come accade per l'acido fosforico. Anche il comportamento termico ed elettrolitico sono eguali.

Lo studio da noi fatto della neutralizzazione di quest' acido ha confermato quest'analogia.

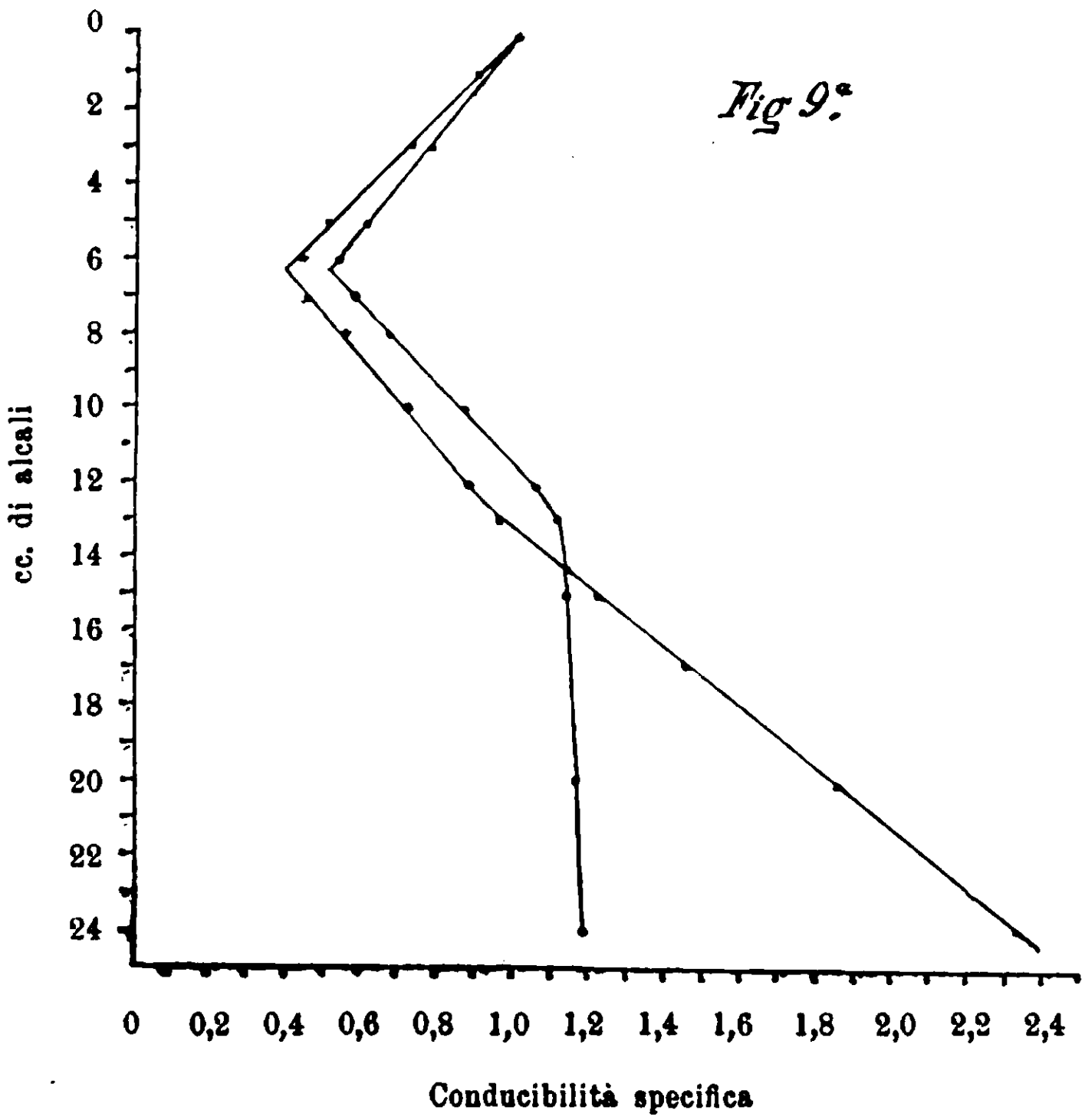
2 ccm. della soluzione d'acido arsenico adoperata venivano neutralizzati a seconda dell'indicatore, rispettivamente da 25 ccm. oppure da ccm. 12,5 di idrato sodico $^1/_{50}$ norm.

Le soluzioni studiate furono preparate con 1 ccm. di questa soluzione e idrato sodico o ammoniaca $^1/_{50}$ normali.

Ecco i risultati numerici:

ccm. di alcali $N/_{50}$ aggiunti	NaOH λ	NH_3 λ	Molecola di alcali per 1 di acido
0	1,01	1,01	0,00
1	0,915	0,949	0,16
3	0,723	0,784	0,48
5	0,516	0,618	0,80
6	0,432	0,538	0,96
7	0,459	0,580	1,12
8	0,555	0,675	1,28
10	0,727	0,879	1,60
12	0,886	1,06	1,92
13	0,967	1,12	2,08
15	1,23	1,15	2,40
17	1,45	1,17	2,72
20	1,86	1,17	3,20
24	2,33	1,19	3,84

I. Acido arsenico ed idrato sodico.
II. » » » ammoniaca.



Il minimo della conducibilità si ha quando si è aggiunta una molecola di alcali ad una di acido arsenico; la formazione poi del sale bibasico è caratterizzata da un cambiamento di direzione della curva. Ciò avviene precisamente anche nell' acido fosforico.

7.° Acido fosforoso.

L' acido fosforoso, assieme al fosforico, è fra gli acidi polibasici uno di quelli il cui comportamento è assai caratteristico. Mentre l'acido fosforico si comporta come tribasico nei sali insolubili, come bibasico e monobasico nei solubili; il fosforoso dà soltanto due serie di sali, i fosfiti neutri ed i fosfiti acidi ai quali si attribuiscono rispettivamente le formolo M_2HPO_3 e MH_2PO_3.

Il comportamento elettrolitico delle soluzioni di acido fosforoso

e delle soluzioni di acido fosforico è tale che ambedue gli acidi si comportano come monobasici.

L'analogia dell'acido fosforoso col fosforico l'abbiamo constatata anche nel comportamento acidimetrico, poichè titolando l'acido fosforoso con l'idrato sodico o con la barite e usando la fenolftaleina come indicatore si arriva al fosfito neutro M_2HPO_3, mentre usando il metilarancio come indicatore l'acido fosforoso si titola come monobasico.

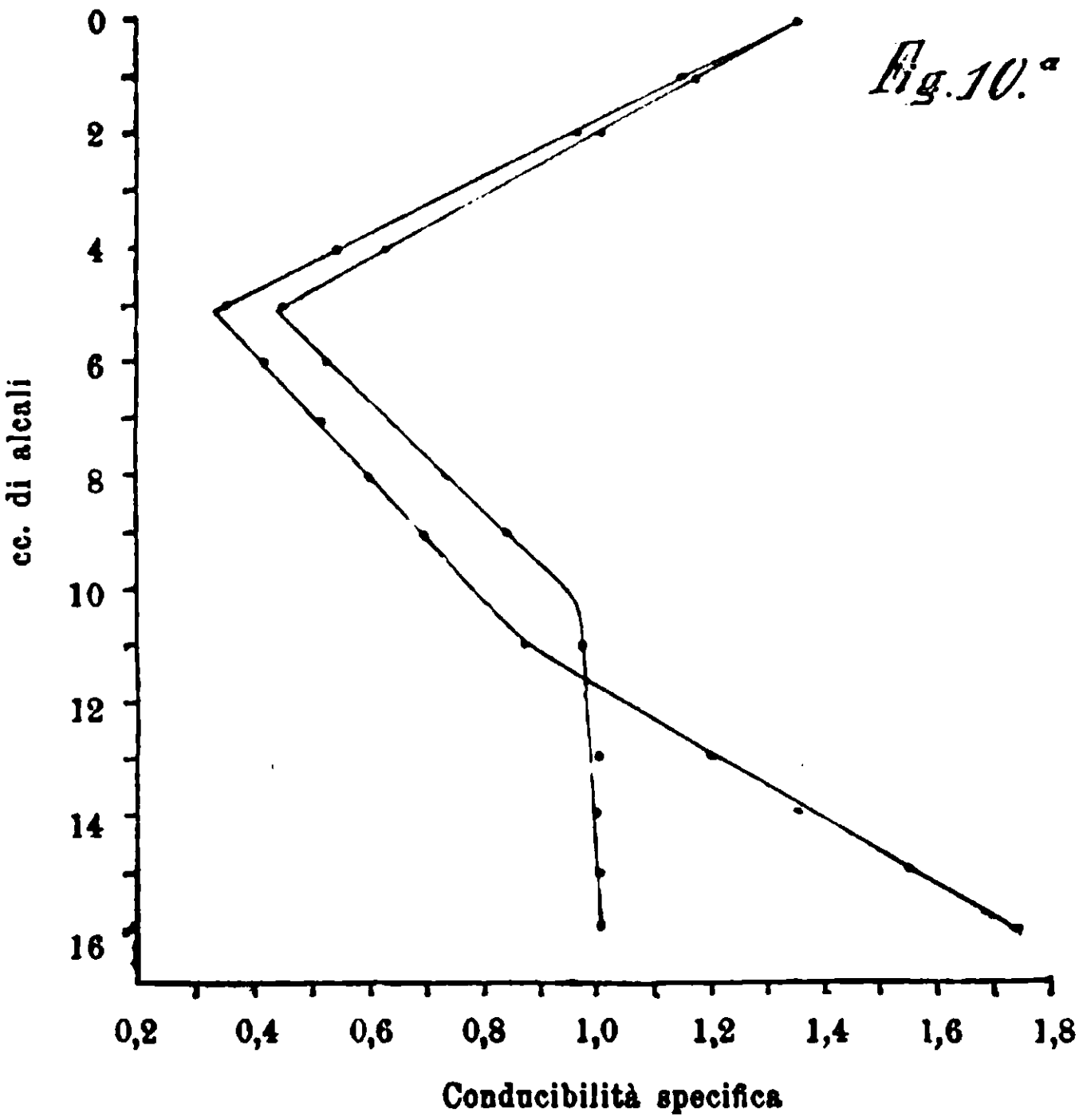
L'andamento della neutralizzazione, da noi studiato, è realmente quello che si doveva prevedere dato questo comportamento acidimetrico dell'acido solforoso.

2 ccm. della soluzione adoperata venivano neutralizzati rispettivamente da ccm. 20,2 o da ccm. 10,1 d'idrato sodico $N/_{50}$ a seconda che si adoperava la fenolftaleina o il metilarancio.

Le soluzioni studiate vennero fatte adoperando 1 ccm. di questa soluzione e idrato sodico od ammoniaca $^1/_{50}$ normali.

ccm. di alcali $N/_{50}$ adoperati	NaOH λ	NH_3 λ	Mol. d' alcali per una d'acido
0	1,36	1,36	0,0
1	1,15	1,18	0,2
2	0,967	1,02	0,4
4	0,551	0,644	0,8
5	0,357	0,453	1,0
6	0,419	0,527	1,2
7	0,521	—	1,4
8	0,604	0,738	1,6
9	0,700	0,844	1,8
11	0,868	0,975	2,2
13	1,20	0,996	2,6
14	1,35	1,00	2,8
15	1,55	1,00	3,0
16	1,74	1,01	3,2

I. Acido fosforoso ed idrato sodico.
II. » » » ammoniaca.



Da questa tabella e dalle curve che rappresentano graficamente i risultati numerici si deduce che la conducibilità minima si ha quando si sono aggiunti tanti centimetri cubici di alcali da formare il sale acido.

Se ai fosfiti acidi debba attribuirsi una formola semplice od una formola doppia non si può decidere per ora, mancando i dati necessari.

Il comportamento dell'acido fosforoso è dunque simile a quello dell'acido fosforico ed arsenico i quali anche dal punto di vista termochimico gli corrispondono.

8.° Acido arsenioso.

L'acido arsenico e l'acido fosforico, come abbiamo già visto, si corrispondono completamente, si sarebbe quindi disposti a trovare

anche una corrispondenza simile fra l'acido arsenioso ed il fosforoso; all'incontro l'acido arsenioso si differenzia nettamente dal fosforoso.

Le soluzioni acquose di anidride arseniosa conducono pochissimo l'elettricità. Aggiungendo a queste stesse soluzioni una goccia di fenolftaleina poi una traccia d'alcali si ha subito la colorazione rossa. L'acido arsenioso è quindi un acido debolissimo, all'incirca quanto il borico ed il tellurico.

Il Walden deduce dalle sue misure di conducibilità elettrica del metarsenito sodico e delle soluzioni che dovevano contenere l'ortoarsenito, che in soluzione si debba considerare l'acido arsenioso come acido dimetarsenioso $H_2As_2O_4$ e che i sali neutri sono soltanto i derivati di quest'acido.

Il Thomsen, dallo studio termochimico di quest'acido era arrivato alle medesime conclusioni, e ad esse dovevamo giungere anche noi studiando la neutralizzazione di tale acido con l'idrato sodico e l'ammoniaca.

Siccome l'acido arsenioso non è conduttore abbiamo eseguito le ricerche come fu fatto per l'acido tellurico, aggiungendo cioè ad una medesima quantità di idrato sodico quantità sempre crescenti di acido arsenioso.

Le soluzioni furono fatte aggiungendo ad 1 ccm. di NaOH $N/_{10}$ un numero determinato e sempre crescente di centimetri cubici di soluzione di anidride arseniosa diluendo poi tutto fino al volume di 25 ccm.

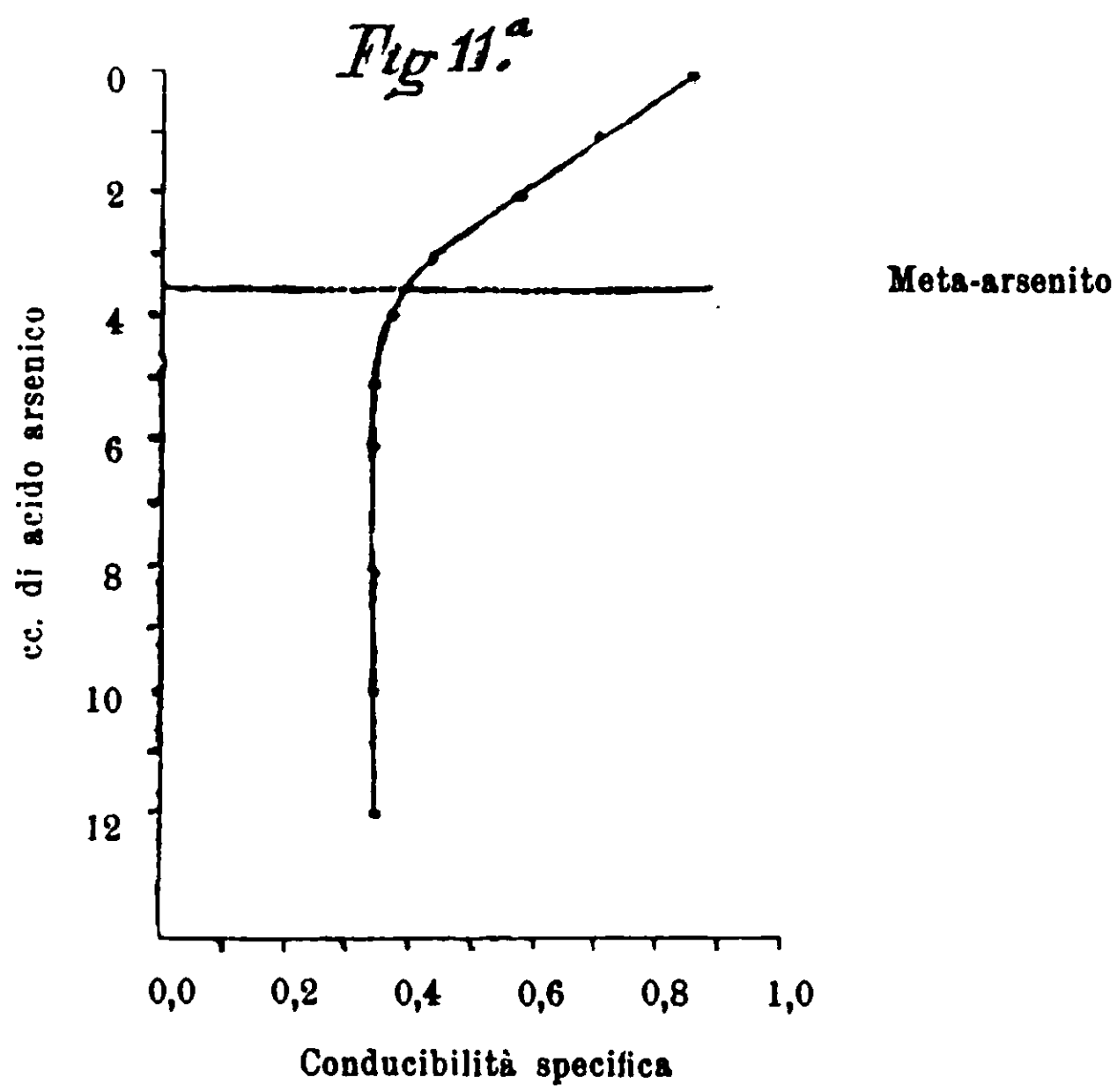
Il titolo della soluzione di anidride arseniosa fu determinato volumetricamente con una soluzione titolata di iodio. 1 ccm. della soluzione conteneva gr. 0,00282 di As_2O_3.

La quantità di As_2O_3 corrispondente alla quantità di NaOH contenuta in 1 ccm. della soluzione $N/_{10}$ adoperata, in modo che una molecola di As_2O_3 corrisponda ad una molecola di NaOH era contenuta in 7 ccm. di soluzione, sicchè 3,5 della soluzione di anidride arseniosa ed 1 cc. di soluzione $^1/_{10}$ norm. d'idrato sodico, contengono le quantità necessarie per formare il metaarsenito sodico.

Ecco i risultati numerici:

ccm. di soluzione As_2O_3	λ	Molecole di As_2O_3 per una di NaOH
0	0,856	0,000
1	0,699	0,143
2	0,574	0,286
3	0,424	0,428
4	0,371	0,571
5	0,344	0,714
6	0,339	0,857
8	0,339	1,143
10	0,339	1,428
12	0,339	1,714

Idrato sodico ed acido arsenioso.



Dalla curva non si rileva alcun cenno che indichi la formazione dell'ortoarsenito o del piroarsenito, essa cambia direzione non bru-

scamente ma gradualmente quando ad una molecola di idrato sodico erasi aggiunta mezza molecola di As_2O_3.

Per vedere se gli ortoarseniti od i piroarseniti si formano parzialmente in soluzione, abbiamo studiato la conducibilità di una serie di soluzioni contenenti tutte la stessa quantità di acido arsenioso e quantità sempre crescenti di ammoniaca.

Nei trattati di chimica inorganica, mentre per il sodio e pel potassio si trovano descritti i soli metarseniti, per l'ammonio si trova segnato oltre al metarsenito anche un piroarsenito.

Se in soluzione si formasse il solo metarsenito, mescolando al solito modo le soluzioni di acido arsenioso e di ammoniaca, le quali separatamente non conducono o quasi, si dovrebbe avere un aumento continuo di conducibilità dovuto alla formazione di metarsenito d'ammonio, il quale come tale conduce più delle soluzioni seperate d'ammoniaca e d'acido arsenioso, e questo finchè l'ammoniaca e l'acido arsenioso non fossero presenti nel rapporto voluto dal metarsenito d'ammonio. Da questo punto in poi una ulteriore aggiunta d'ammoniaca non avrebbe potuto produrre un aumento molto sensibile della conducibilità elettrica.

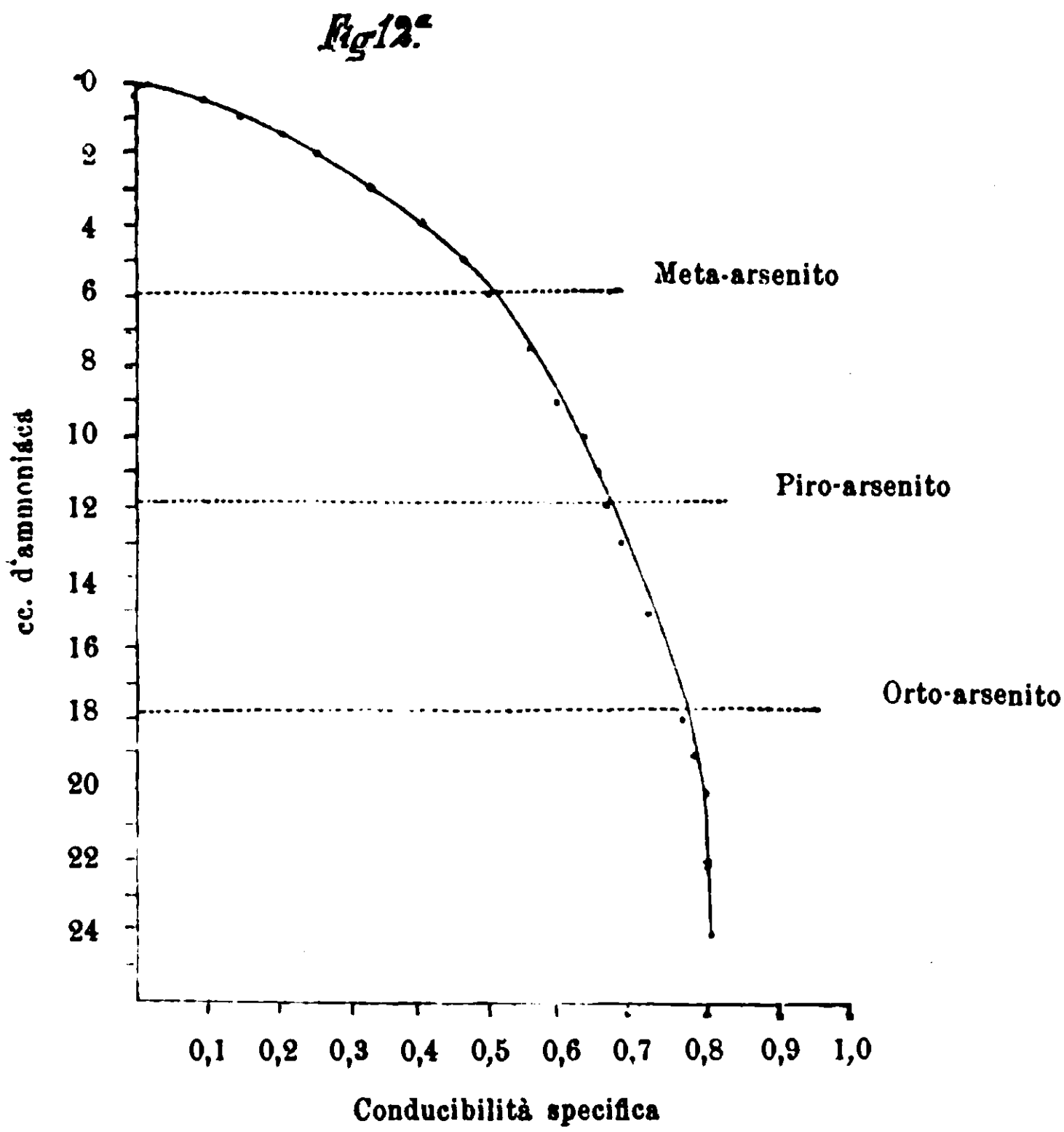
I risultati dell'esperienza non concordano con questa supposizione; si osserva invece un aumento di conducibilità finchè si è oltrepassato la formazione dell'ortoarsenito d'ammonio; la qual cosa parrebbe dimostrare che, almeno parzialmente, in soluzione si forma un composto contenente una quantità di base maggiore di quella contenuta nel metarsenito.

La soluzione di As_2O_3 adoperata conteneva in 1 ccm. gr. 0,002339 di As_2O_3.

Ad un centimetro cubico di questa soluzione si aggiunsero quantità sempre crescenti di ammoniaca e si diluì poi fino a 25 ccm.

ccm. di NH_3 N/25	λ	Molecole di NH_3 per una di As_2O_3
0	0,011	0,000
1/2	0,094	0,169
1	0,152	0,338
1 1/2	0,210	0,508
2	0,260	0,677
3	0,336	1,015
4	0,410	1,354
5	0,466	1,692
6	0,505	2,031
7 1/2	0,561	2,539
9	0,597	3,146
10	0,639	3,385
11	0,662	3,723
12	0,672	4,061
13	0,690	4,399
15	0,730	5,076
18	0,780	6,091
19	0,796	6,429
20	0,814	6,767
22	0,814	7,444
24	0,822	8,121

Acido arsenioso ed ammoniaca.



Riferendosi alla quantità di As_2O_3 disciolto in 1 ccm. della soluzione adoperata, una molecola di NH_3 si trova presente con una molecola di As_2O_3 quando ad 1 ccm. di detta soluzione si sono aggiunti ccm. 2,955 di NH_3 $^1/_{25}$ norm. Quindi dopo aver aggiunto ccm. 5,91 della soluzione ammoniacale avevamo due molecole d'NH_3 in presenza di una di As_2O_3, cioè le quantità necessarie per la formazione del metarsenito. Aggiungendo ccm. 11,82 si erano aggiunte 4 molecole d'NH_3, sufficiente per la formazione di piroarsenito e finalmente aggiungendo ccm. 17,73 quelle necessarie alla formazione dell'ortoarsenito.

Che l'andamento dei valori e della curva che graficamente li rappresenta debba proprio attribuirsi a formazione parziale di piroarsenito ed ortoarsenito ammonico o piuttosto, come nel caso dell'acido selenioso ad una idrolisi del metarsenito, non si può decidere assolutamente stante i pochi elementi di fatto a noi noti finora.

Le osservazioni fatte a questo proposito per l'acido selenioso e l'ammoniaca servirebbero evidentemente anche qui a spiegare i fatti osservati.

È opportuno notare, in appoggio a questa ultima spiegazione che l'anidride arseniosa si scioglie, specialmente a caldo, nell'ammoniaca e che da questa soluzione si separa per raffreddamento la maggior parte dell'anidride arseniosa inalterata ed il rimanente per evaporazione dell'ammoniaca.

Ciò dimostrerebbe che i sali ammoniacali dell'acido arsenioso sono molto instabili e che quindi in soluzione debbono essere in gran parte idroliticamente decomposti.

9.° Acido borico.

L'acido borico è molto simile all'acido arsenioso, tanto pel suo comportamento elettrolitico che pel suo comportamento chimico.

L'acido borico, come l'arsenioso, non conduce o quasi la corrente elettrica, non si lascia titolare, dà sali a forte reazione alcalina.

P. Walden [1] e più tardi L. Kahlenberg e O. Schreiner [2] conclusero, il primo basandosi sulla conducibilità elettrica dei sali; i secondi pel comportamento crioscopico, che i metaborati $Me_2Bo_2O_4$ sono i soli sali dell'acido borico relativamente stabili in soluzione acquosa; gli altri sali, che contengono più base o più acido, disciogliendosi nell'acqua si trasformano in metaborato ed in base od acido libero.

Lo studio della neutralizzazione dell'idrato sodico coll'acido borico ha condotto al medesimo risultato.

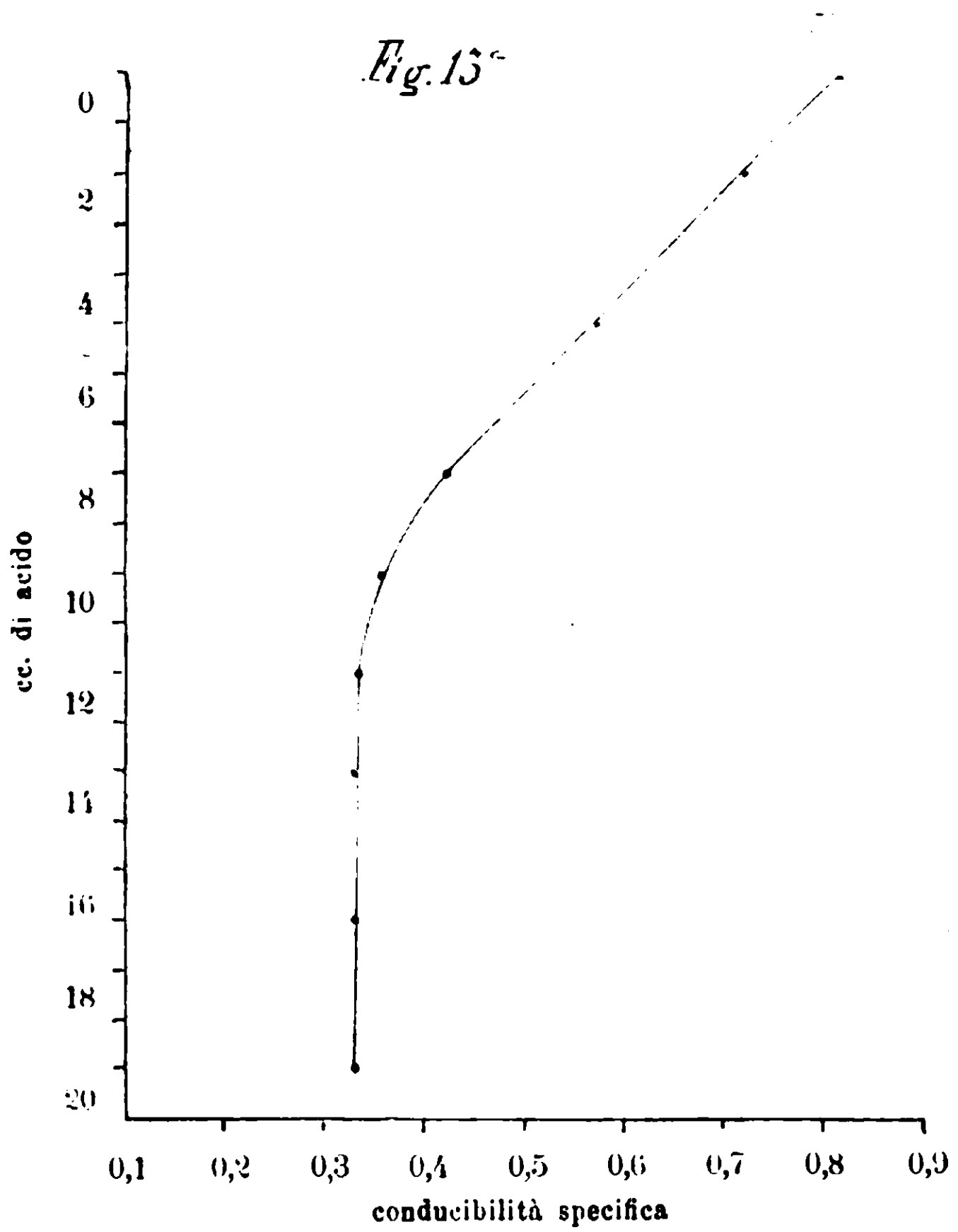
Ad 1 ccm. di NaOH $N/_{10}$ si aggiunse un numero determinato e sempre crescente di centimetri cubici di soluzione $^1/_{100}$ norm. d'acido borico e diluendo a 25 ccm.

I numeri trovati sono i seguenti:

(1) Zeitsch. f. phisik Chemie I, 548, 1887.
(2) Ibidem XX, 547, 1896.

ccm. di soluz. borica N/100	λ	Mol. di $Bo(OH)_3$ per una di NaOH
0	0,809	0,0
2	0,717	0,2
5	0,573	0,5
8	0,422	0,8
10	0,356	1,0
12	0,334	1,2
14	0,323	1,4
17	0,330	1,7
20	0,334	2,0
30	0,333	3,0

Idrato sodico ed acido borico.



Dai numeri dati in questa tabella e dalla curva che rappresenta l'andamento della neutralizzazione, si vede nettamente che, nell'acido borico, come nell'arsenioso il minimo della conducibilità si raggiunge dopo aver aggiunto una molecola d'idrato sodico per una di acido.

10.° Acido iodico.

Gli acidi iodico e perjodico si scostano dagli altri acidi ossigenati degli alogeni per ciò che riguarda la salificazione.

L'acido iodico a differenza degli altri acidi suoi analoghi dà sali acidi assai stabili e ben caratterizzati e dà anche composti complessi con altri acidi (acido molibdico, acido tellurico).

Era naturale perciò che alcuni chimici, tra i quali due illustri, il Thomsen ed il Blomstrand, moltiplicassero la formola semplice dell'acido iodico onde spiegarne la sua polibasicità; d'altro canto il Walden dalle sue misure di conducibilità elettrica dei iodati, conclude che all'acido iodico analogamente al clorico ed al bromico deve attribuirsi una formola semplice e che i sali acidi sono decomposti nel sale neutro ed in acido libero.

Contro queste conclusioni di Walden sorsero recentemente Roenheim e Liebknecht [1].

Essi riconoscono che si deve ammettere necessariamente che i sali acidi in soluzione acquosa siano decomposti, ma danno però all'acido iodico formola doppia $H_2J_2O_6$ per poter, 1) interpretare i valori di *i* ottenuti dalle esperienze crioscopiche, 2) per spiegare la formazione di sali complessi. P. es. $RJO_3 . MoO_3$, 3) e per eliminare infine alcune anomalie nei valori della conducibilità elettrica dell'acido iodico.

Crediamo inutile di fare un esame critico degli argomenti addotti da Rosenheim e da Liebknecht, ci limiteremo invece a riferire i risultati ottenuti studiando la neutralizzazione dell'acido iodico con l'idrato sodico e l'ammoniaca.

I. La soluzione di acido iodico era $^1/_{16}$ norm., quella di NaOH era $^1/_{50}$ norm.

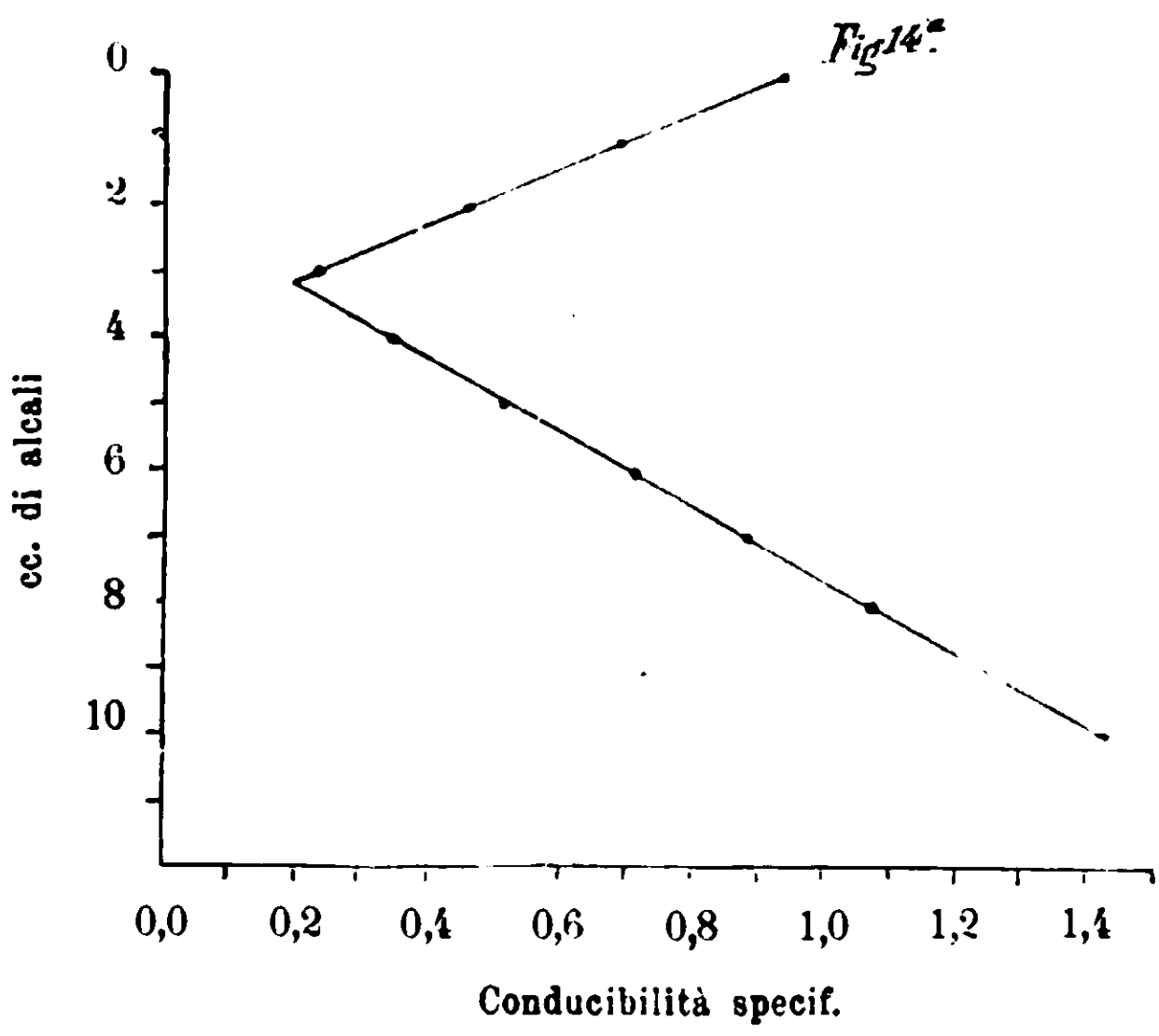
[1] Liebig's Annalen 308, 40.

1 ccm. della soluzione acida veniva perciò neutralizzato da ccm. 3,12 di alcali.

Le soluzioni studiate furono preparate col solito metodo, adoperando 1 ccm. della soluzione:

ccm. di NaOH $^1/_{50}$ norm. aggiunti	λ NaOH	Mol. di alcali per una di acido
0	0,928	0,00
1	0,684	0,32
2	0,445	0,64
3	0,227	0,96
4	0,341	1,28
5	0,513	1,60
6	0,715	1,92
7	0,881	2,24
8	1,072	2,56
10	1,422	3,20

Acido jodico ed idrato sodico.

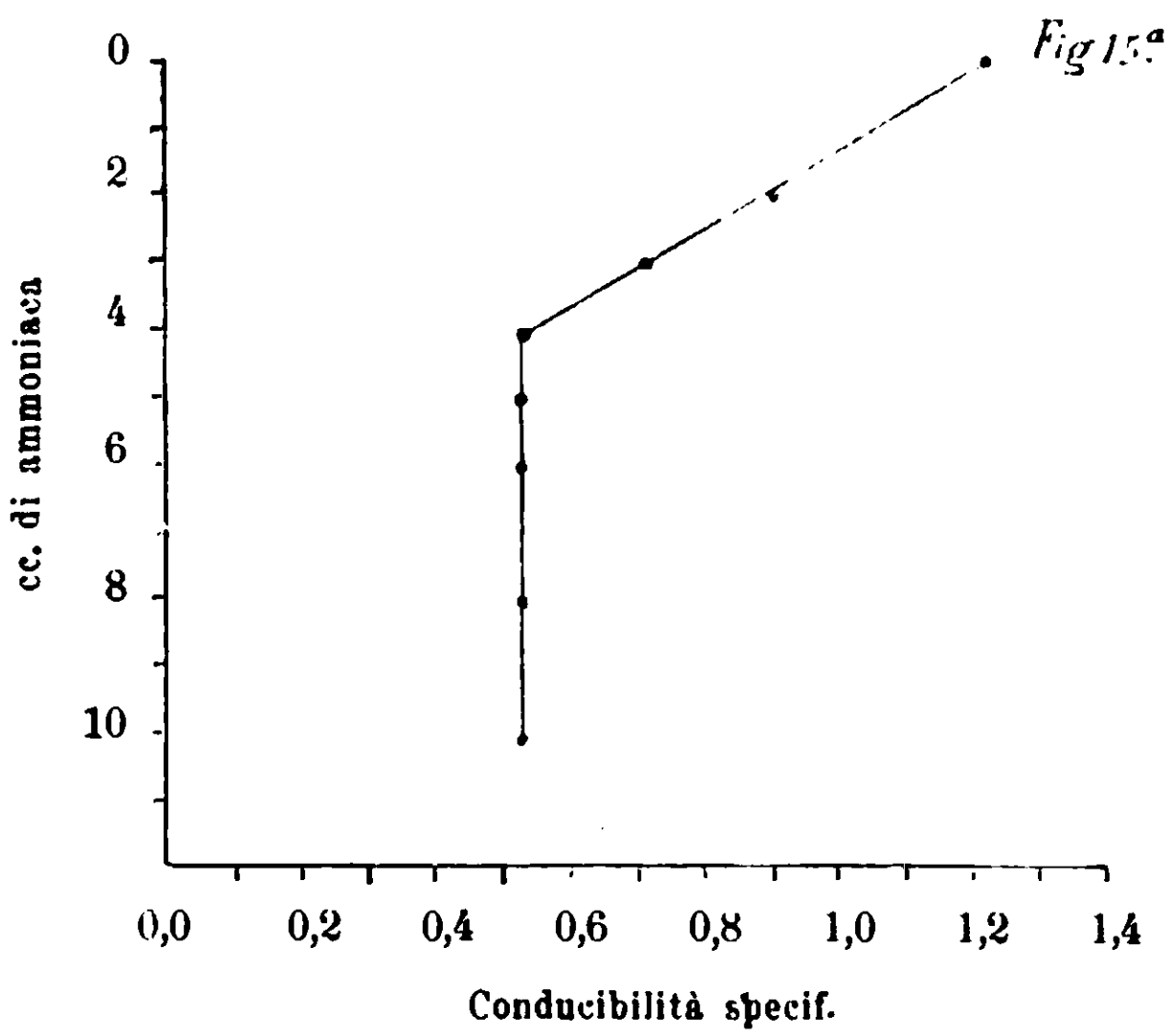


II. Fu adoperata una seconda soluzione d'acido jodico tale che 2 ccm. di essa venivano neutralizzati da 4 ccm. d'ammoniaca $N/_{50}$.

Le soluzioni esaminate contenevano in 25 com. 2 ccm. di soluzione acida e un dato numero di centimetri cubici di NH_3 $N/_{50}$.

ccm. di NH_3 $n/_{50}$ aggiunta	λ	Mol. di NH_3 per 1 d'acido
0	1,218	0,00
2	0,904	0,60
3	0,711	0,75
4	0,529	1,00
5	9,525	1,25
6	0,525	1,50
8	0,526	2,00
10	0,527	2,50

Acido jodico ed ammoniaca.



I numeri ottenuti e l'andamento delle curve non mostrano nulla.

che indichi la tendenza dell' acido jodico di dare sali acidi o sali basici stabili in soluzione. È ben vero però che non dimostrano nemmeno che l' acido jodico in soluzione acquosa non abbia formola doppia, perchè l'acido jodico essendo in ogni modo vicino al massimo della sua dissociazione il minimo della conducibilità doveva osservarsi nel caso nostro colla formazione del sale neutro.

11.° Acido perjodico.

Per mostrare quanto diversifichi l' acido perjodico dal suo analogo l'acido perclorico, basta ricordare le formolo dei perjodati d'argento che si conoscono: secondo le ultime ricerche esisterebbero i seguenti perjodati d'argento:

$$AgJO_4, \quad Ag_3H_3JO_6, \quad Ag_2HJO_5, \quad Ag_4J_2O_9, \quad Ag_3JO_5, \quad Ag_5JO_6.$$

Dati questi rapporti ci sembrò interessante di studiare la neutralizzazione delle soluzioni di acido perjodico colle basi.

I perjodati alcalini completamente stabili in soluzione sono i monobasici soltanto; già i bibasici sono leggermente idrolizzati, gli altri sono completamente decomposti.

In riguardo alla stabilità dei sali si avrebbero quindi rapporti analoghi come per l'acido fosforico ed arsenico.

Le ricerche termiche di neutralizzazione fatte da Thomson hanno stabilito che nella neutralizzazione dell'acido perjodico si arriva al punto neutro quando ad una molecola di acido si sono aggiunte due molecole di idrato alcalino.

Come gli acidi, fosforico, fosforoso ed arsenico ecc. anche l'acido perjodico mostra poi uno sviluppo ulteriore e leggiero di calore quando dopo aver già neutralizzato con due molecole d'alcali se ne aggiunga ancora, lo che mostrerebbe la tendenza a dare sali di una basicità maggiore.

Le misure da noi fatte s'accordano completamente coi risultati ottenuti da Walden e da Thomsen.

Abbiamo trovato che l'analogia di quest' acido con gli acidi fosforico ed arsenico si estende anche al comportamento acidimetrico.

La soluzione adoperata fu fatta sciogliendo una quantità pesata.

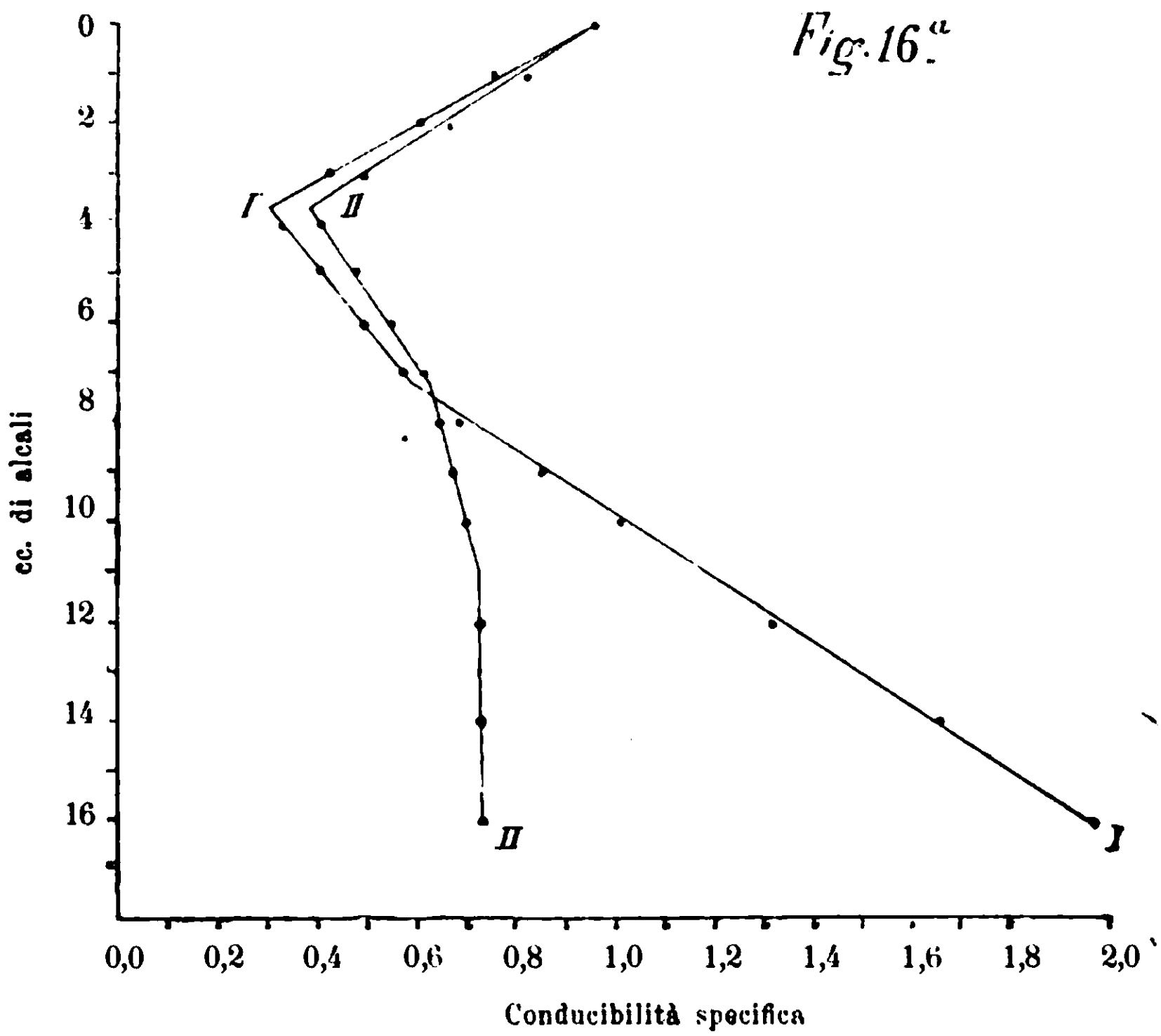
di $HJO_4 . 2 H_2O$ purissimo. Il titolo di tale soluzione fu poi controllato acidimetricamente.

2 ccm. di questa soluzione consumarono, per titolazione con l'idrato sodico $n/_{50}$ e usando come indicatore il metilarancio ccm. 7,3 dell'idrato stesso; quando la titolazione si fece invece usando come indicatore la fenolftaleina si consumarono ccm. 14,6 cioè precisamente il doppio che nel caso precedente. Da questi numeri si calcolava un contenuto in acido perjodico corrispondente alla quantità pesata.

Le soluzioni studiate furono fatte con 1 ccm. della soluzione suddetta addizionato con un dato numero di centimetri cubici di alcali $n/_{50}$ e il tutto diluito fino a 25 ccm.

ccm. di alcali $n/_{50}$ aggiunti	λ NaOH	λ NH_3	Mol. di alcali per 1 d' acido
0	0,952	0,952	0,00
1	0,739	0,811	0,27
2	0,606	0,668	0,55
3	0,422	0,494	0,92
4	0,320	0,404	1,10
5	0,401	0,473	1,37
6	0,492	0,542	1,64
7	0,572	0,606	1,92
8	0,681	0,642	2,19
9	0,846	0,672	2,47
10	1,00	0,693	2,74
12	1,31	0,723	3,29
14	1,65	0,726	3,84
16	1,97	0,732	4,39

I. Acido perjodico ed idrato sodico.
II. » » » ammoniaca.



I numeri ottenuti con l'acido perjodico e la soda e la curva che originano dimostrano nettamente la formazione del perjodato monosodico e del perjodato bisodico

Dall'altra serie di valori ottenuti con l'ammoniaca e riportati graficamente nella figura si vede che la costanza o quasi dei valori specifici della conducibilità si ottiene soltanto quando si sono aggiunte tre molecole d'ammoniaca ad una d'acido perjodico.

La curva mostra tre punti nei quali la sua direzione cambia bruscamente. Si dovrebbe concludere da ciò che in soluzione, oltre al composto bibasico si forma il composto con tre equivalenti d'ammoniaca.

Potrebbe però anche qui trattarsi di una dissociazione idrolitica del sale bibasico, dissociazione resa probabile pel fatto che già il sale bisodico risulterebbe, come mostrano le misure della sua conducibilità, in piccola parte idrolizzato. L'andamento dei valori della

curva verrebbe allora spiegato in modo analogo a quanto si è detto per l'acido selenioso ed arsenioso.

È da notarsi che il perjodato $(NH_4)_4J_2O_9 + 3\,H_2O$ che si potrebbe anche scrivere in modo analogo al sale sodico $(NH_4)_2HJO_5 + H_2O$, scaldato a 100^0 con l'acqua perde anche dell'ammoniaca.

Le ricerche surriferite hanno dimostrato che esistono realmente parecchi acidi inorganici i quali, come risulta dallo studio della loro neutralizzazione fatto seguendo la modificazione graduale della loro conducibilità specifica, si comportano in modo perfettamente analogo all'acido tetracloroplatinico $(PtCl_4(OH)_2)H_2$.

Le esperienze di neutralizzazione di questi acidi hanno confermato il comportamento che teoreticamente si era previsto per loro. Questi acidi aventi i loro idrogeni sostituibili dotati di proprietà acide differenti, sono quelli che mostrano un comportamento elettrico anomalo. Per tutti questi acidi la conducibilità molecolare devesi riferire al peso molecolare stesso e non al loro equivalente.

Anche nella titolazione questi acidi sono anomali poichè il loro grado di basicità varia col variare dell'indicatore che si usa, e precisamente alcuni sono monobasici col metilarancio e bibasici con la fenolftaleina, altri poi risultano monobasici quando la titolazione avviene in presenza di glicerina.

Per i sali monobasici di alcuni di questi acidi bisogna ammettere inoltre una formola doppia, per poter spiegare il loro comportamento; così p. es. in quelli degli acidi solforoso, selenioso, tellurico, borico, cromico ecc. È possibile che questi sali acidi a formola doppia si scindano in parte in molecole semplici, come avviene spiccatissimamente per i bicromati.

Come s'è veduto l'acido cromico in soluzione acquosa ha molecola doppia, si potrebbe perciò ritenere che anche gli altri acidi aventi comportamento analogo quali il solforoso, selenioso ecc., fossero in soluzione polimerizzati.

Però non si ha nessuna esperienza che costringa a quest'ipotesi.

Per quanto le ricerche fatte sieno limitate ed incomplete a noi sembra che gli esempi riferiti abbiano dimostrato già a sufficienza l'utilità del metodo da noi seguito nello studio della neutralizza-

zione degli acidi, metodo atto a farci facilmente conoscere la loro natura ed a spiegarci le anomalie che essi talvolta presentano nel loro comportamento.

Roma. Istituto Chimico della R. Università.

Ricerche sulle combinazioni meteniliche miste; nota di G. ERRERA.

(*Giunta il 1° ottobre 1900*).

La facilità colla quale gli eteri etossimetilenacetacetico, etossimetilenmalonico e l'etossimetilenacetilacetone reagiscono rispettivamente sugli eteri acetacetico, malonico e sull'acetilacetone, per dare origine alle combinazioni meteniliche corrispondenti, mi indusse a studiare la preparazione e le proprietà dei composti metenilici misti che si devono poter ottenere per azione degli eteri etossimetilenici su sostanze differenti da quelle da cui derivano.

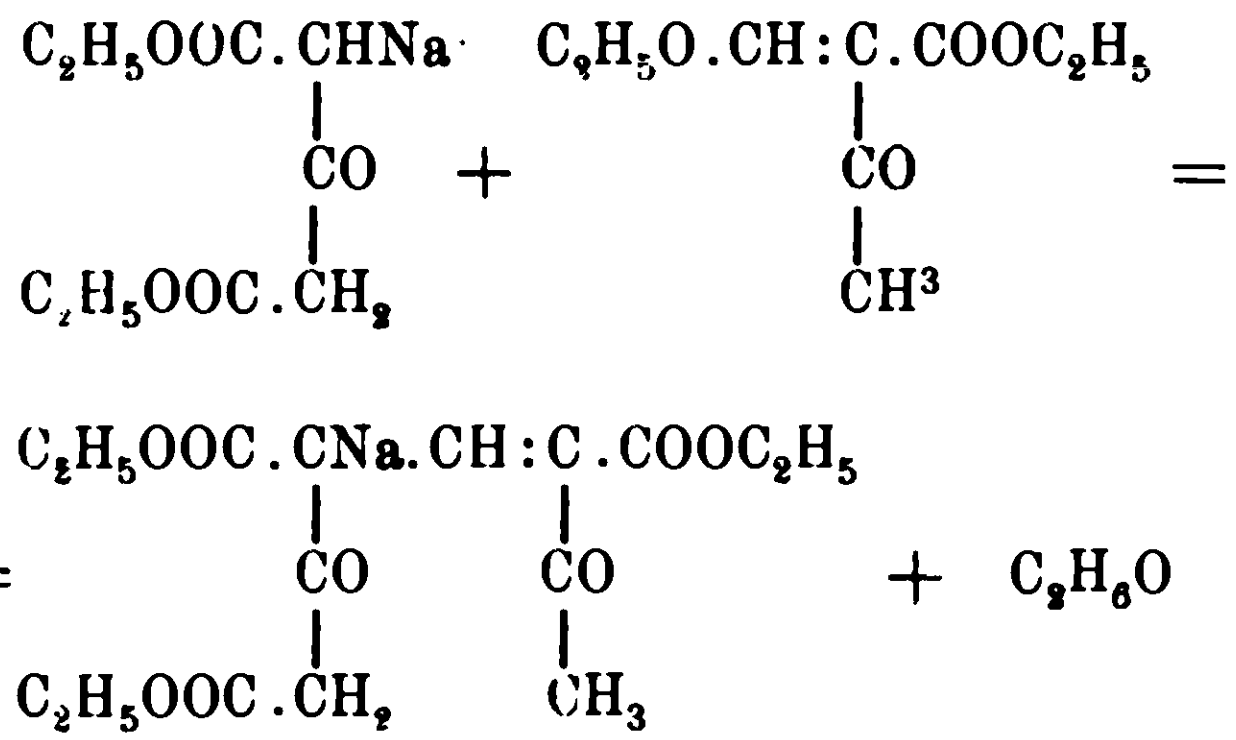
La preparazione delle dette combinazioni viene però resa difficile, o impossibile (almeno nelle condizioni nelle quali sin'ora mi sono posto) dal fatto che spesso accanto ad esse, o in loro luogo, si formano i due composti semplici corrispondenti.

La conclusione alla quale m' hanno indotto le numerose esperienze già eseguite è la seguente. Non mi è stato mai concesso di isolare la combinazione metenilica mista [1], ma in alcuni casi ne ho ottenuto un derivato per condensazione ciclica intramolecolare, in altri invece i due composti metenilici semplici corrispondenti. E poichè pare che il senso nel quale la reazione procede dipenda dalla facilità colla quale la condensazione ciclica può avvenire, ritengo che in ogni caso si formi come primo prodotto della

[1] L'unica eccezione sarebbe costituita da una sostanza ben cristallizzata ottenuta condensando per mezzo di etilato sodico iu soluzione alcoolica assoluta, o meglio di carbonato sodico in soluzione acquosa, il fenilmotilpirazolone ordinario coll'etere etossimetilenacetacetico. La sua analisi condurrebbe alla formula dell'etere fenilmetilpirazolonmetenilacetacetico con una molecola d'acqua. Siccome però la sostanza, anche riscaldata alla più alta temperatura possibile senza che si decomponga completamente, non perde acqua, ritengo la sua formola di struttura non ancora stabilita con sufficiente sicurezza.

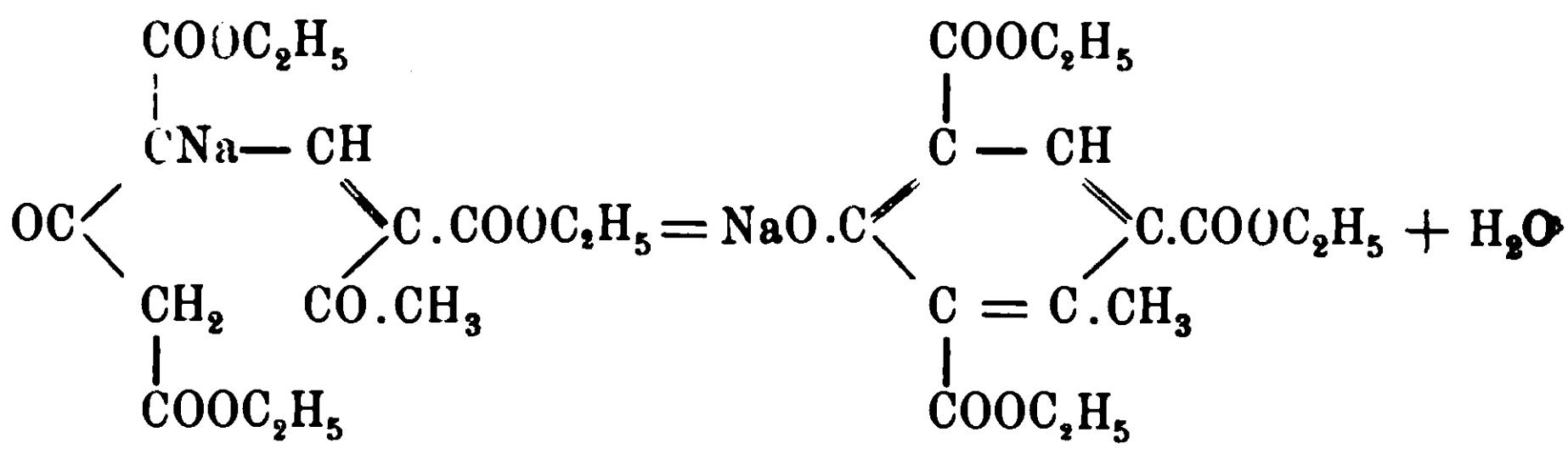
reazione fondamentale il composto metenilico misto [1], il quale poco stabile si modifica per due vie diverse: O subisce la condensazione ciclica, oppure due molecole reagiscono l'una sull'altra, e per doppia decomposizione dànno origine a due molecole dei composti semplici.

Come esempio del primo tipo porterò la reazione dell'etere etossimetilenacetacetico sull'acetondicarbonico:

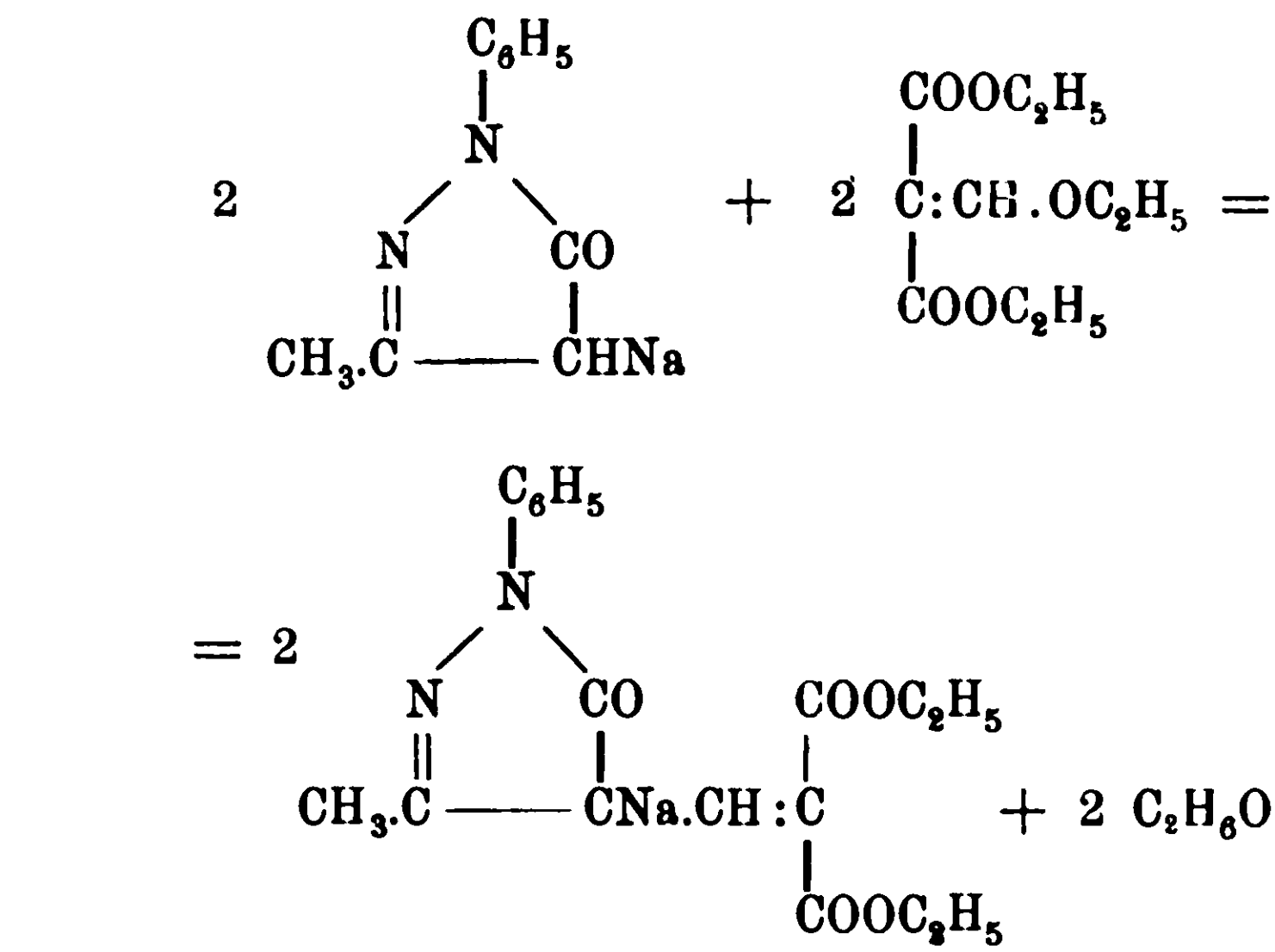


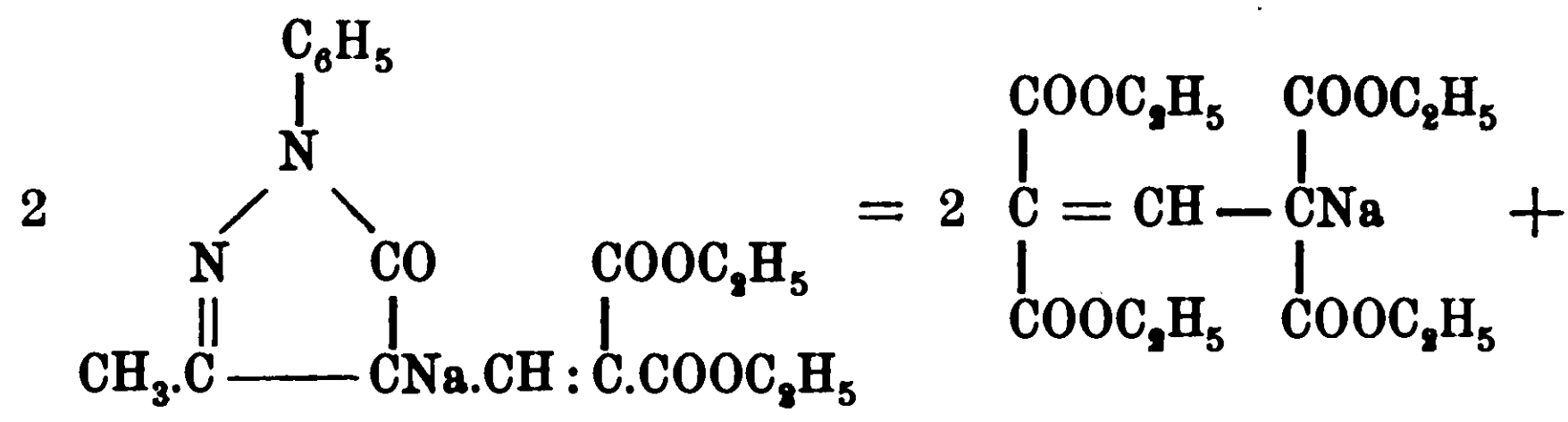
alla quale si conformano quelle dell' etere etossimetilenmalonico sull' acetondicarbonico e dell' etere etossimetilenacetacetico sulla cianacetamide.

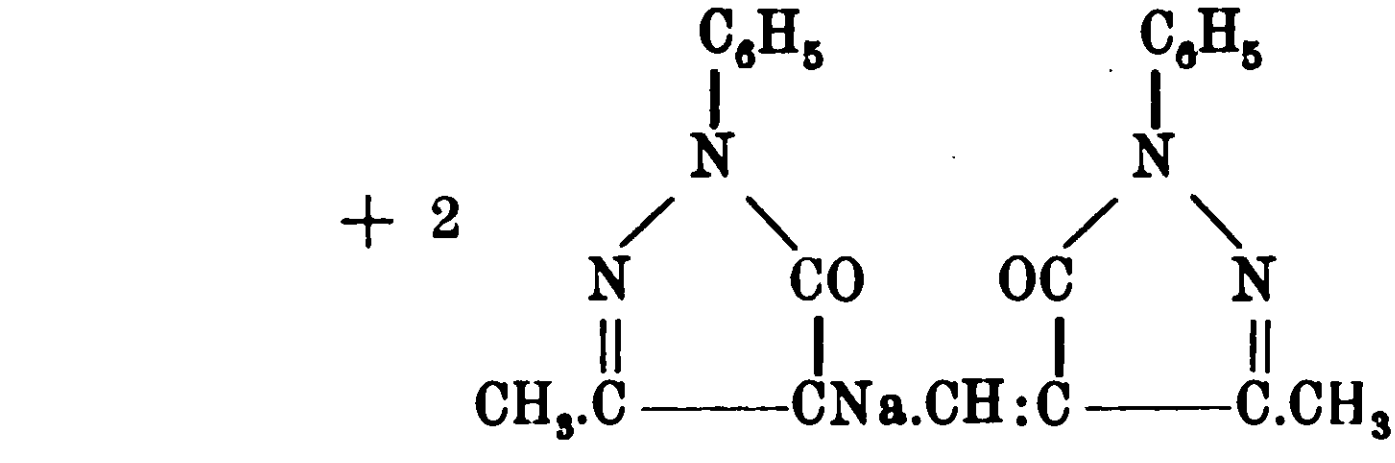
Come esempio del secondo tipo valga la reazione del fenilmetilpirazolone ordinario sull'etere etossimetilenmalonico.



[1] Meno probabile appare l'altra ipotesi colla quale si potrebbe spiegare il formarsi dei due composti metenilici semplici al posto del misto, che cioè prima della condensazione, parte dell'etere etossimetilenico reagisca su parte dell'altro composto cedendogli il gruppo $:CH.OC_2H_5$. Però una osservazione che si troverà al principio della seconda parte induce a ritenere che, in alcuni casi almeno, avvenga anche una reazione di questo genere.







al qual tipo appartengono pure le reazioni dell'etere malonico sull'etossimetilenacetico e dell'acetacetico sull'etossimetilenmalonico le quali, in svariate condizioni, dettero sempre, invece del desiderato etere malonmetenilacetacetico, un miscuglio degli eteri metenilbisacetacetico e dicarbossilglutaconico [1].

---

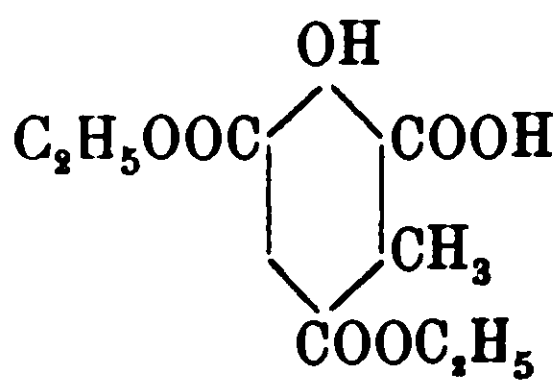
[1] Questi risultati fanno sorgere qualche dubbio sulla esistenza di un etere ciancarbossilglutaconico nel prodotto grezzo della reazione dell'etere etossimetilenmalonico sul cianacetico, tanto più che la formazione successiva del sale dell'etere diossidinicotinico si può spiegare ugualmente ammettendosi invece l'etere dicianglutaconico. (Vedi Ber. d. d. chem. Ges. 31, 1241.

I. Etere etossimetilenacetacetico ed acetondicarbonico.

La condensazione avviene per opera dell'etilato sodico in soluzione nell'alcool assoluto, con svolgimento notevole di calore, secondo la equazione scritta precedentemente, e con un rendimento di circa il 75 $^0/_0$ della quantità teorica. In presenza di una sola molecola di etilato si forma la combinazione sodica dell'etere acetondicarbonicometenilacetacetico che per qualche tempo rimane inalterata e disciolta nel liquido, ma lentamente subisce la condensazione ciclica con perdita di acqua e si trasforma nel derivato sodico poco solubile dell'etere metilossitrimesinico. Qualora si operi in presenza di due molecole di etilato avviene la stessa condensazione, ma assai più rapidamente.

L'etere metilossitrimesinico viene parzialmente saponificato per ebollizione colla quantità equimolecolare o bimolecolare di idrato sodico in soluzione acquosa; si forma l'etere dietilico, o il monoetilico. Numerose ricerche istituite per determinare la loro struttura non condussero ad alcun risultato soddisfacente.

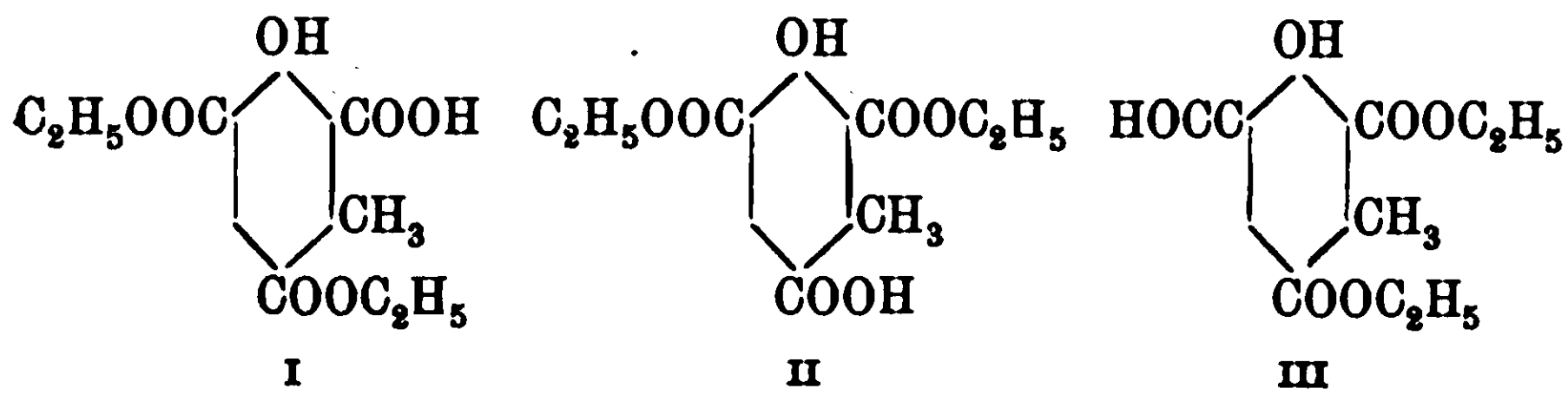
Sull'etere bietilico si tentò dapprima il riscaldamento ad elevata temperatura colla speranza di trasformarlo, per eliminazione del carbossile, in un nuovo etere di struttura facilmente determinabile. Disgraziatamente il processo di decomposizione non è netto; anche qualora si parta dall'etere bietilico perfettamente puro, si riottiene, insieme a cresolo, una quantità considerevole dell'etere trietilico primitivo, mentre rimane un liquido che dà, saponificato, acido metaossiuvitinico. A giudicare dalla formazione di quest'acido si dovrebbe attribuire all'etere bietilico la struttura



la conclusione però non è lecita se si bada alla formazione dell'etere trietilico. Questa reazione assai rimarchevole non si può spiegare, data la perfetta purezza dell'etere bietilico adoperato, che mediante la migrazione di un gruppo etilico da un carbossile

eterificato in una molecola, a quello che non lo è in un'altra, mentre il ragionamento fatto sopra non vale che nella sup posizione a priori probabile, ma non confermata dalla esperienza, che i gruppi carbossietilici non vengano alterati dal riscaldamento.

Fallito questo tentativo, pensai di ricorrere al metodo di Meyer per la determinazione della struttura degli acidi aromatici, metodo che, come è noto, riposa sulla loro attitudine ad essere eterificati. Mentre infatti un etere bietilico della forma I



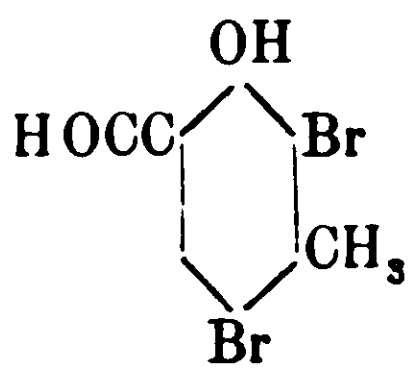
non dovrebbe essere capace di ulteriore eterificazione, uno della forma II o III dovrebbe ridare l'etere trietilico. Operando secondo le indicazioni di Meyer [1] trovai che dopo una ebollizione di cinque ore il 15 % dell' etere acido si era trasformato nel neutro. Che se si prende alla lettera la espressione del Meyer che col metodo di Fischer " aus den o, o-substituirten Säuren niemals Ester in vigend welcher Menge erhalten wird, si dovrebbe attribuire all'etere una delle due formolo II o III (il che del resto si accorderebbe col fatto riconoscinto da Meyer che i gruppi carbossietilici situati tra due gruppi in posizione orto, sono più difficilmente saponificabili che gli altri) e considerare la formazione dell' acido metaossiuvitinico come il risultato di una reazione anormale. D'altra parte il 15 % di combinazione eterificata non è gran cosa, e poichè, come risulta dalle osservazioni dallo stesso Meyer, gli ossiacidi aromatici non si comportano esattamente come quelli che non contengono ossidrili nel nucleo, i risultati da me ottenuti non eono tali da togliere ogni dubbio.

Per quanto riguarda l'etere monoetilico, avendone poco a mia disposizione, mi sono limitato ad esperimentare su di esso l'azione del calore. Anche in questo caso però la decomposizione è troppa complicata perchè si possa trarne una conclusione sicura intorno alla formula di costituzione.

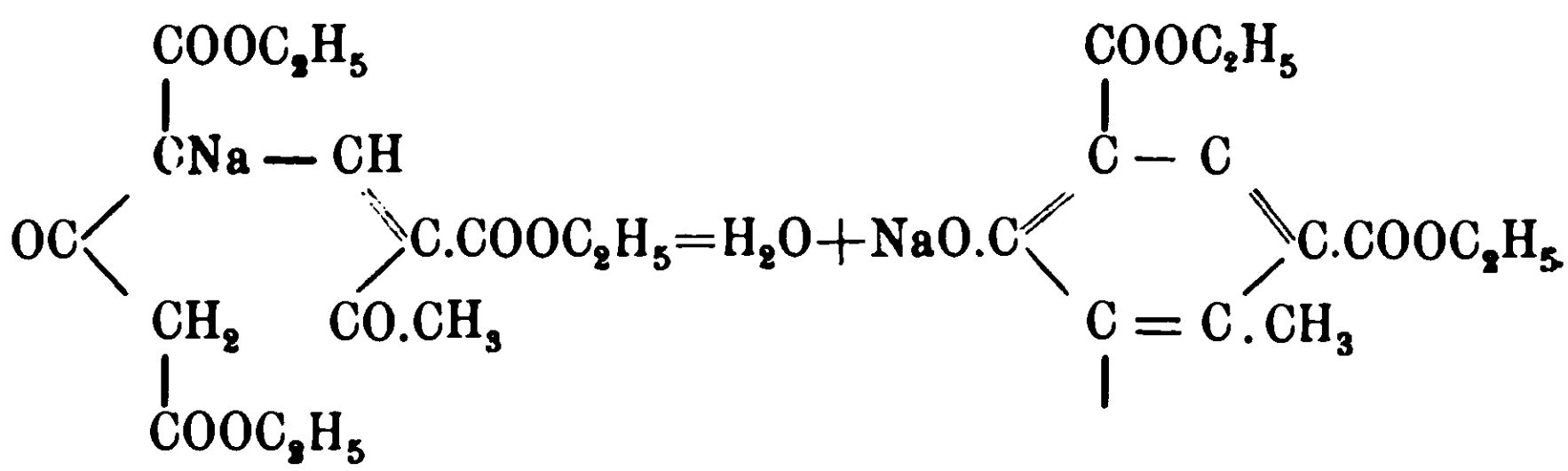
(1) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1400.

Tanto l'etere neutro, che quelli acidi, dànno per completa saponificazione l'acido corrispondente. Dell'etere neutro si prepara facilmente l'etere metiletossitrimesinico e da esso l'acido. Quest'ultimo si presenta in due modificazioni.

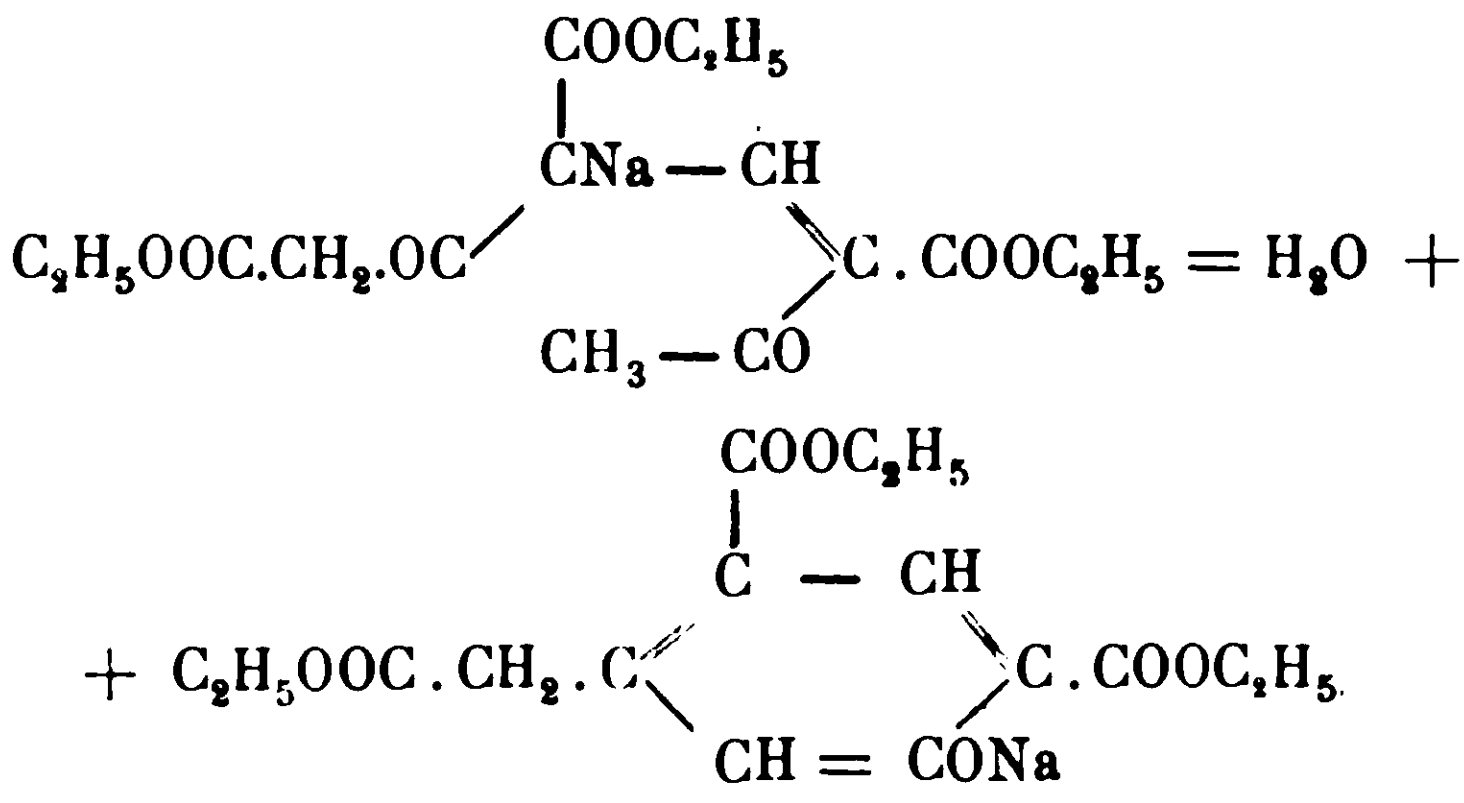
L'acido metilossitrimesinico si trasforma per azione del bromo in un miscuglio di tribromometacresolo e di un acido dibromo-γ-cresotinico che si può anche preparare direttamente bromurando l'acido γ-cresotinico. Quest'acido, giusta le regole di sostituzione nel nucleo benzinico, non può avere che la struttura



Il comportamento dell'acido $C_{10}H_8O_7$ di fronte al bromo, come pure la maggior mobilità dell'idrogeno del metilene tra due gruppi negativi, in confronto a quella dell'idrogeno del metile mi hanno condotto a ritenere che la condensazione dell'etere acetondicarbonicometenilacetacetico avvenga secondo la equazione:



e non secondo l'altra pure possibile

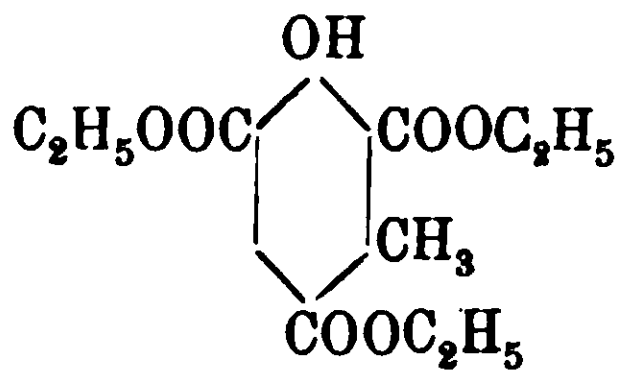


Infatti in un acido della struttura del metilossitrimesinico le azioni orientanti dell'ossidrile e del metile (sostituenti di prima classe) cospirano con quella del carbossile (sostituente di seconda classe) per impedire che l'unico atomo di idrogeno del nucleo venga sostituito dal bromo, e questo si fa parte scacciando due, o tre carbossili. In un acido invece corrispondente all'etere della seconda equazione non v'è ragione perchè il bromo non occupi il posto libero tra l'ossidrile ed il metile carbossilato, orto rispetto ad ambedue.

La prova più diretta e decisiva sarebbe però stata portata dalla ossidazione dell'acido, che ritengo il metilossitrimesinico, poichè nel primo caso avrei dovuto ottenere un acido tetrabasico, nel secondo un nuovo acido tribasico; l'unico risultato fu però la distruzione totale della molecola.

Parte sperimentale.

Etere metilossitrinesinico



Ad una soluzione di gr. 0,4 (un atomo) di sodio nell'alcool assoluto si aggiungono gr. 3,5 (una molecola) di etere acetondicarbonico dal composto ramico, e quindi poco a poco, raffreddando con acqua, gr. 3,2 (una molecola) di etere etossimetilenacetacetico diluito con alcool. Il miscuglio, che va assumendo un color giallo chiaro, si lascia per un paio d'ore, lo si diluisce quindi con acqua e vi si aggiunge acido cloridrico diluito. Il liquido giallo oleoso precipitatosi viene lavato ripetutamente con acqua, quindi disseccato nel vuoto su acido solforico. Dopo alcune ore incomincia a separarsi una sostanza cristallina la cui quantità va lentamente crescendo fino a trasformare il liquido, dopo parecchi giorni in una massa solida. Essa viene spremuta accuratamente tra carta, e

quindi cristallizzata dall'etere di petrolio. Il rendimento raggiunge 4 grammi, cioè il 72 $^0/_0$ circa della teoria. Secondo l'analisi il nuovo prodotto non è l'etere acetondicarbonicometenilacetacetico, bensì il metilossitrimesinico che ne risulta per condensazione ciclica con eliminazione d'acqua.

gr. 0,2515 di sostanza diedero gr. 0,5462 d'anidride carbonica e gr. 0,1392 d'acqua.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{16}H_{20}O_7$
C	59,23	59,26
H	6,15	6,17
O	34,62	34,57

Non ho ricercato se la sostanza oleosa, la quale risulta come primo prodotto della reazione, sia già l'etere metilossitrimesinico che poco a poco cristallizza, o la combinazione metenilica che lentamente va eliminando acqua. Osservo tuttavia che il liquido oleoso indurisce, non solo nel vuoto su acido solforico, ma anche sotto l'acqua.

L'etere si ottiene più rapidamente e più comodamente del suo sale sodico, la cui preparazione verrà indicata tra poco.

L'etere metilossitrimesinico fonde a 47^0, è insolubile nell'acqua, facilmente solubile nell'alcool, nell'etere, nella benzina, meno nella ligroina; la soluzione alcoolica trattata con cloruro ferrico si colora in rosso violetto. Per evaporazione spontanea del solvente l'etere si deposita dall'etere di petrolio in cristalli grossi, ma mal sviluppati, e che perdono rapidamente la loro trasparenza; dall'alcool invece, addizionato con acqua fino a tanto che scompaia ancora l'intorbidamento che si va producendo, si ottengono cristalli più piccoli, ma più belli e trasparenti, che furono misurati dal Prof. La Valle. I risultati che egli cortesemente mi comunica sono i seguenti:

Sistema: *monoclino.*

$$a : b : c = 1{,}00329 : 1 : 0{,}71533 \qquad \beta = 78^0 22' 13''$$

Forme e combinazioni osservate:

[001], [011], [010], [110], [$\bar{1}$10], [$\bar{1}$11], [$\bar{1}$12]

Angoli	Misurati		Calcolati
	Limiti	Medie	
001 : 110	81°22′ — 81°59′	81°44′	—
110 : 010	45 22 — 45 38	45 30	—
001 : 011	34 57 — 35 19	35 1	—
$\bar{1}$10 : $\bar{1}$11	49 10 — 49 12	49 11	49°9′
$\bar{1}$11 : 001	50 48 — 51 3	50 56	49 7
011 : 110	—	58 10	58 40
$\bar{1}$12 : 011	—	23 43	23 57

I cristalli sono tavolari secondo [001].

Composto sodico $C_{16}H_{19}O_7Na$. Gr. 1,5 (un atomo) di sodio vengono disciolti nell'alcool assoluto, ed alla soluzione raffreddata vengono aggiunti successivamente gr. 13,1 (una molecola) di etere acetondicarbonico (purificato mediante il carbonato sodico [1]) e gr. 12,6 (una molecola) di etere etossimetilenacetacetico. La miscela si riscalda e si colora in rosso. Si lascia in riposo per alcune ore e si aggiunge quindi una nuova quantità, uguale alla primitiva, di sodio disciolto nell'alcool; ha luogo un secondo riscaldamento, accompagnato da una abbondante separazione di aghi sottili che invadono tutto il recipiente. Il precipitato viene raccolto su filtro, lavato con alcool freddo e cristallizzato dall'alcool. Dalle acque madri si può ottenere per concentrazione una piccola quantità della stessa sostanza. La preparazione riesce anche senza la seconda aggiunta di etilato sodico purchè si abbandoni a sè stesso il miscuglio per maggior tempo; gli aghi si formano ugualmente poco a poco, il rendimento però è inferiore, Il primo metodo di preparazione dà un rendimento di circa 75 %.

[1] Pechmann, Ann. d. Chem. 261, 161. La preparazione riesce pure coll'etere acetondicarbonico grezzo, il riscaldamento è però naturalmente minore.

I. gr. 0,3443 di sostanza diedero, trattati in acido solforico, gr. 0,0708 di Na_2SO_4.

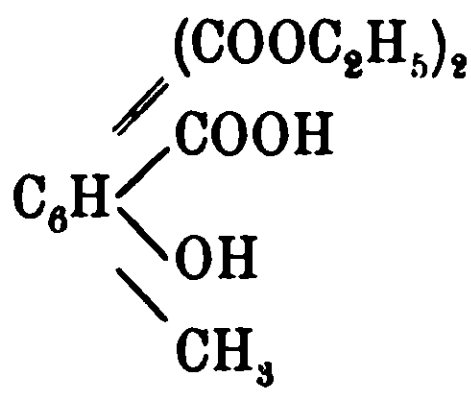
IL gr. 0,2505 di sostanza diedero nello stesso modo gr. 0,0512 di Na_2SO_4.

E su cento parti:

	trovato		calcolato per $C_{16}H_{19}O_7Na$
	I	II	
Na	6,66	6,62	6,65

La combinazione sodica è poco solubile nell' alcool a freddo, molto di più a caldo, e se ne separa per raffreddamento in aghi bianchi, lunghi, sottili. È anche poco solubile nell' acqua fredda mentre viene rapidamente decomposta dalla bollente. Dalle sue soluzioni gli acidi precipitano l'etere metilossitrimesinico.

Etere bietilico dell'acido metilossitrimesinico.



Il composto sodico dianzi descritto si discioglie nell' acqua bollente; la soluzione fortemente concentrata si rapprende per raffreddamento in una massa di aghetti bianchi, costituiti dal sale sodico dell'etere bietilico dell'acido metilossitrimesinico. La si discioglie nell'acqua e la si precipita con acido cloridrico diluito; l'etere si separa sotto forma di un liquido oleoso, molto denso, che lentamente, ma completamente, si solidifica in una massa cristallina. Il rendimento è teorico e la sostanza semplicemente disseccata su acido solforico è già in condizione di essere analizzata.

gr. 0,1691 di sostanza diedero gr. 0,3520 di CO_2 e gr. 0,0873 di H_2O.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{14}H_{16}O_7$
C	56,77	56,76
H	5,73	5,40
O	37,50	37,84

L'etere non è solubile nell'acqua, lo è pochissimo nella ligroina, più facilmente nella benzina, molto nell'alcool e nell'etere. Da una miscela di benzina ed etere di petrolio cristallizza per raffreddamento in aghi che fondono a 137°-138°; il punto di fusione viene fortemente abbassato anche da traccio di sostanze estranee. Il percloruro di ferro colora fortemente in violetto la soluzione alcoolica. Si separa dal toluene, per raffreddamento, in cristalli bianchi, opachi; per evaporazione del solvente in bei cristallini, trasparenti e splendenti di abito assai variabile e la cui misura eseguita dal prof. La Valle diede i risultati seguenti:

Sistema: *monoclino*

$$a : b : c = 1{,}40879 : 1 : 0{,}80810 \qquad \beta = 85^0 6' 52''$$

Forme e combinazioni osservate:

[100], [110], [$\bar{1}$10], [101], [011], [$\bar{1}$11], [$\bar{1}$01].

Angoli	Misurati		Calcolati
	Limite	Medie	
100 : 110	54°22'-54°47'	54°32'	—
011 : 110	56 3 -57 41	56 30	—
011 : $\bar{1}$10	61 26 -61 49	61 49	—
100 : 101	56 29 -57 41	56 35	56°32'
101 : 110	69 19 -70 32	70 12	71 20
101 : 010	46 33 -47 59	47 2	46 51
011 : 0$\bar{1}$1	—	78 34	77 41

Il sale sodico $C_{14}H_{15}O_7Na + 3\,^1/_2\,H_2O$ si separa delle soluzioni

acquose concentrate per raffreddamento in aghetti bianchi assai solubili. La sostanza, disseccata all' aria, contiene 3 $^1/_2$ molecole d'acqua di cristallizzazione, che perde a circa 60^0.

gr. 0,2703 di sostanza perdettero gr. 0,0449 di H_2O e lasciarono gr. 0,0499 di Na_2SO_4.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{14}H_{15}O_7Na + 3\ ^1/_2\ H_2KO$
H_2O	16,61	16,54
Na	5,98	6,04

Il sale riscaldato in tubo capillare fonde a circa 65^0 nella sua acqua di cristallizzazione, che si perde rapidamente a 100^0; il sale anidro si rammollisce verso 130^0 e si trasforma verso 150^0 in un liquido gommoso.

Il sale di bario $(C_{14}H_{15}O_7)_2Ba + 4\,H_2O$ si ottiene dal precedente per doppia decomposizione come una sostanza bianca, pure solubile nell'acqua fredda, e che cristallizza dalla bollente per raffreddamento in aghetti sottilissimi. La sostanza disseccata all'aria diede all'analisi i seguenti risultati:

gr. 0,2642 di sostanza perdettero a 100^0 gr. 0,0232 di H_2O e lasciarono gr. 0,0759 di $BaSO_4$.

gr. 0,2587 di sostanza diedero gr. 0,3961 di CO_2 e gr. 0,1137 di H_2O.

E su cenfo parti:

	trovato	calcolato per $(C_{14}H_{15}O_7)Ba + 4\ H_2O$
H_2O	8,78	9,01
Ba	16,91	17,15
C	41,76	42,05
H	4,88	4,76

L'etere bietilico dell'acido metilossitrimesinico, si decompone per opera del calore in modo complicato. 14 gr. dell'etere puro furono introdotti in un palloncino annesso ad un recipiente collettore e riscaldati per due ore a bagno di sabbia, alla pressione di 60 mm.

ed alla temperatura di 220°-230° (tubo del termometro immerso nel liquido). Cessato l'abbondante sviluppo di anidride carbonica, durante il quale si raccolsero nel collettore poche goccio di un liquido dall'odore di erosolo, si disciolse nell'alcool la massa densa bruna rimasta nel palloncino, e ci si aggiunse cautamente una soluzione acquosa di idrato sodico. Essa determinò la separazione di una sostanza bianca cristallizzata in aghi, che, spremuta colla pompa, lavata con poca acqua fredda o decomposta con acido cloridrico diede origine ad un liquido oleoso giallo chiaro. Questo, estratto con etere, asciugato con cloruro di calcio e lasciato in riposo dopo evaporamento del solvente, solidificò lentamente in una massa cristallina presentante, previa opportuna purificazione, il punto di fusione, la composizione e tutte le altre proprietà dell'etere trietilico già descritto.

gr. 0,1250 di sostanza diedero gr. 0,2738 di CO_2 e gr. 0,0759 di H_2O.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{16}H_{20}O_7$
C	59,74	59,26
H	6,74	6,17
O	33,52	34,57

Poichè l'etere acido era puro, non si può spiegare la formazione di una quantità così considerevole di etere neutro (circa 3 grammi) che ammettendo la eterificazione di una parte a spese dell'altra.

Le acque madri delle quali s'era separato il composto sodico dell'etere metilossitrimesinico vennero fatte bollire con un eccesso di idrato sodico e, dopo completo allontanamento dell'alcool, precipitate con acido cloridrico. Il precipitato cristallino, bianco, sabbioso, che così si ottiene, è appena solubile nell'acqua fredda, pochissimo anche nella bollente; viene facilmente disciolto dall'alcool, dall'etere, dall'acetone, discretamente dall'acido acetico, quasi affatto dalla benzina, dalla ligroina, dal cloroformio. La soluzione acquosa si colora in rosso violetto per aggiunta d'una goccia di percloruro di ferro. Cristallizza dall'alcool acquoso caldo in

aghetti, dall' acido acetico in foglioline argentee. Fonde a circa 295°-298° con abbondante sviluppo di gaz. La sostanza è anidra e diede all'analisi i risultati seguenti:

gr. 0,2317 di sostanza diedero gr. 0,4714 di CO_2 e gr. 0,0900 di H_2O.

E su cento parti:

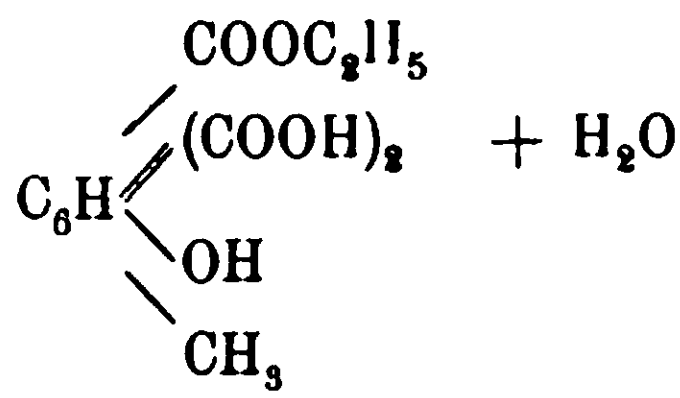
	trovato	calcolato per $C_9H_8O_5$
C	55,49	55,10
H	4,31	4,08
O	40,20	40,82

Tutte le proprietà dell'acido, eccettuato al punto di fusione coincidono con quelle dell'acido metaossiuvitinico che si trova descritto nella letteratura come una sostanza infusibile. Ho però potuto constatare che anche l'acido metaossiuvitinico preparato dal cloroformio e dell' etere acetacetico fonde a circa 295°-300°. Non rimane quindi alcun dubbio sulla identità delle due sostanze.

La eterificazione dell'etere bietilico dell' acido metilossitrimesinico fu condotta facendo bollire a ricadere per 5 ore, gr. 4,4 dell'etere acido con alcool assoluto contenente il 3 % di acido cloridrico. L' alcool fu quindi distillato per tre quarti, il residuo diluito con acqua, neutralizzato con bicarbonato di sodio (la soda non si può adoperare poichè si combina coll' etere trietilico) ed estratto con etere. Il solvente abbandonò per evaporazione l'etere trietilico sotto forma di olio che solidificò completamente: rendimento gr. 0,7 corrispondenti al 14 % dell' etere acido adoperato. Dalle acque madri alcaline vennero riottenuti per precipitazione con acido cloridrico gr. 3,8 del composto primitivo.

Riguardo alle conclusioni che si possono trarre dalla decomposizione e dalla eterificazione dell'etere bietilico dell' acido metilossitrimesinico, relativamente alla sua struttura, vedi la introduzione.

Etere monoetilico dell'acido metilossitrimesinico.



Esso si forma per ebollizione dell'etere sodiometilossitrimesinico colla quantità equimolecolare di idrato sodico disciolto in acqua. Il precipitato ottenuto acidificando il liquido fortemente concentrato e freddo, viene lavato con acqua fredda e cristallizzato dall'acqua bollente. La nuova sostanza si separa in lunghi aghi appiattiti che, asciugati all'aria, contengono ancora una molecola d'acqua, infatti:

gr. 0,2177 di sostanza perdettero a 100° gr. 0,0136 di H_2O e diedero gr. 0,4006 di CO_2 e gr. 0,0888 di H_2O.

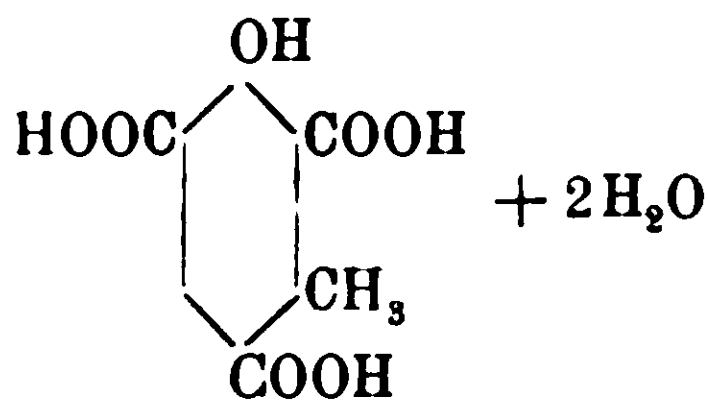
E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{12}O_7 + H_2O$
C	50,19	50,35
H	4,59	4,20
H_2O	6,25	6,29

La sostanza deacquificata fonde a 224° decomponendosi con sviluppo di anidride carbonica; è facilmente solubile nell'alcool e nell'etere, pochissimo nella benzina e nel toluene. Il cloruro ferrico ne colora in rosso violetto la soluzione acquosa.

Se si riscalda l'acido per qualche tempo un po' al disopra dal punto di fusione e lo si fa quindi bollire fino a che cessi lo sviluppo gazoso, rimane un liquido bruno incristallizzabile che ha l'odore del erosolo. Saponificandolo con soda bollente si ottiene una massa amorfa, insolubile, che non fu esaminata, ed una soluzione alcalina della quale l'acido cloridrico precipita acido metaossiuvitinico.

Acido metilossitrimesinico.



Si ottiene quest'ultimo prodotto di saponificazione completa dall'etere metilossitrimesinico, facendo bollire uno qualunque degli eteri dianzi descritti con un eccesso di soda. Aggiungendo alla soluzione fortemente concentrata una quantità insufficiente di acido cloridrico, precipita un sale acido, adoperandolo in eccesso si ottiene un precipitato bianco cristallino dall'acido libero, che si lava con poca acqua fredda e si cristallizza dalla bollente. Si ottengono, con rendimento quasi teorico, degli aghi corti e duri che contengono due molecole d'acqua di cristallizzazione:

gr. 0,5343 di sostanza perdettero a 100° gr. 0,0686 di H_2O.

gr. 0,3369 di sostanza diedero gr. 5429 di CO_2 e gr. 0,1357 di H_2O.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{10}H_8O_7 + 2\,H_2O$
H_2O	12,84	13,04
C	43,95	43,48
H	4,47	4,35

L'acido è facilmente solubile nell'alcool, meno nell'acqua e nell'acido acetico, quasi niente nell'etere e nel cloroformio. La soluzione acquosa dà col cloruro ferrico la solita colorazione rossa violetta. L'acido deacquificato, riscaldato rapidamente in tubo capillare, fonde a circa 257° per poi risolidificare improvvisamente e fondere di nuovo verso 280°. Ciò dipende probabilmente del formarsi dell'acido metaossiuvitinico; se lo si riscalda invece lentemente, si colora e si decompone, senza fondere a 257° come prima.

Se si riscalda leggermente l'acido deacquificato con pentacloruro di fosforo (1 molecola del primo per 4 del secondo) avviene una

reazione energica accompagnata dal liquefarsi della massa e dà abbondante sviluppo di acido cloridrico. Dopo aver fatto bollire per alcune ore si scaccia l'ossicloruro di fosforo e si decompone cautamente con acqua il residuo. La sostanza solida che si separa è quasi interamente solubile nell'acqua calda e non è altro che l'acido primitivo. Il pentacloruro di fosforo non ha quindi reagito sull'ossidrile fenico. Se invece, dopo cessato lo sviluppo di acido cloridrico, si riscalda in tubo chiuso a circa 140° e si procede come sopra, non si ottiene più l'acido, ma una sostanza molle, che poco a poco solidifica in una massa chiara, fragile, amorfa. Essa ha odore di tannico ed è probabilmente uno di quei prodotti di condensazione che si ottengono riscaldando con ossicloruro di fosforo gli ossiacidi aromatici. Non mi è riuscito di sostituire l'ossidrile fenico col cloro, e di preparare così l'acido clorometiltrimesinico.

Il sale acido di sodio $C_{10}H_7O_7Na + 3\,H_2O$ si ottiene come è detto sopra, o meglio mescolando quantità equimolecolari dell'acido e di idrato, o carbonato sodico. È poco solubile nell'acqua, e si separa sotto forma di una polvere cristallina, con tre molecole d'acqua che perde a 100°.

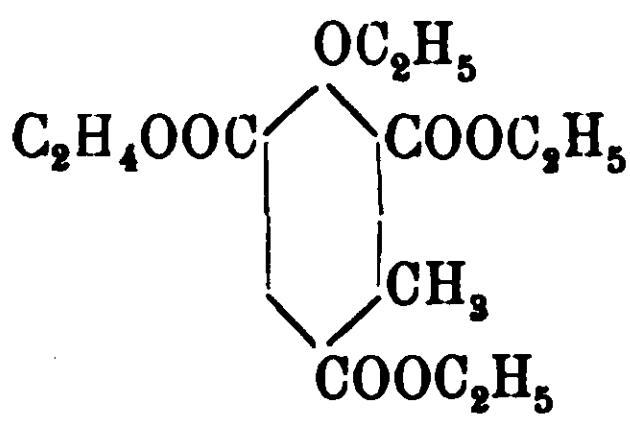
gr. 0,2785 di sostanza perdettero a 100° gr. 0,0468 di H_2O e diedero gr. 0,0609 di Na_2SO_4.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{10}H_7O_7Na+3H_2O$
H_2O	16,80	17,09
Na	7,08	7,28

Il *sale bisodico* ed il *trisodico* sono molto solubili nell'acqua.

Etere metililetossiltrimesinico.



Grammi 30 dell'etere sodiometilossitrimesinico vengono fatti bollire coll'ugual peso di ioduro di etile e con alcool, a ricadere.

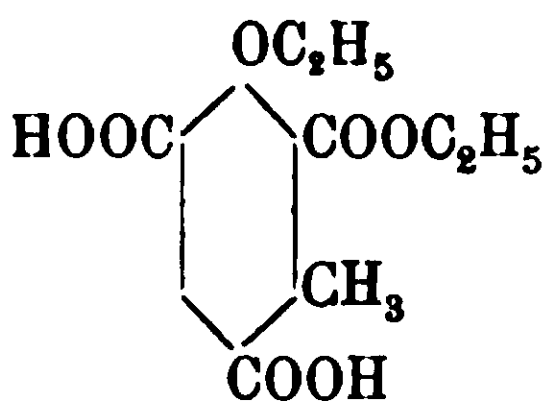
La quantità d'alcool adoperata è dapprima insufficiente alla soluzione completa del composto sodico, ma esso viene poco a poco decomposto e disciolto finchè, dopo brevi ore di ebollizione, il liquido rimane limpido anche dopo raffreddamento. Si scaccia quindi l'alcool e l'eccesso di ioduro di etile, si aggiunge etere e una soluzione alcoolica di circa 1 grammo di sodio. Si forma un precipitato costituito dal sale sodico primitivo (gr. 7) che si filtra, mentre le acque madri alcoolico-eteree vengono sbattute con soda molto allungata, per allontanare le combinazioni non del tutto etereficate che posseggono ancora proprietà acide. Il trattamento con soda deve essere continuato fino a che un piccolo saggio, liberato dall'etere e disciolto nell'alcool, non si colora quasi più per aggiunta di cloruro ferrico. Dopo evaporamento del solvente rimane l'etere metiletossitrimesinico quasi puro, che si dissecca nel vuoto accanto ad acido solforico e paraffina; rendimento 18 grammi. Si presenta come un liquido oleoso, debolmente colorito in giallo, che in un miscuglio frigorifico di sale e neve diventa vischioso, ma non solidifica; il punto di ebollizione di una goccia determinato col metodo di Siwoloboff [1] è circa 365°, ma a quella temperatura il liquido diventa bruno e si decompone parzialmente. L'analisi condusse ai seguenti risultati:

gr. 0,2602 di sostanza diedero gr. 0,5850 di CO_2 e gr. 0,1615 di H_2O.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{18}H_{24}O_7$
C	61,32	61,36
H	6,90	6,82
O	31,78	31,82

Etere monoetilico dell'acido metiletossitrimesinico.



Esso si forma facendo bollire a ricadere per breve tempo una

[1] Ber. d. d. chem. Ges 19, 795.

soluzione acquoso-alcoolica dell' etere neutro con soda diluita. Si acidifica, e si cristallizza dall' acqua bollente il precipitato poco solubile nella fredda. L'etere acido si separa in cristalli prismatici che fondono a 195°. Lo stesso corpo risulta come prodotto secondario della preparazione dell'etere neutro, quando si acidificano le acque alcaline di lavatura. L'analisi diede:

gr. 0,2800 di sostanza fornirono gr. 0,5808 di CO_2 e gr. 0,1395 di H_2O.

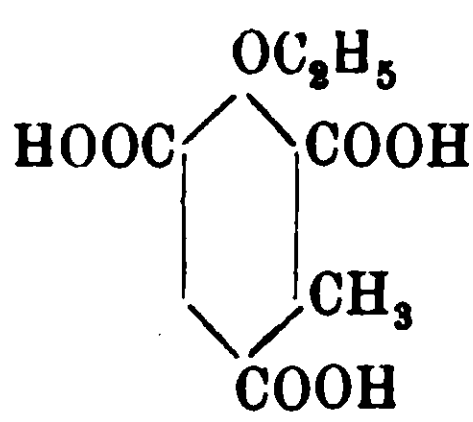
E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{14}H_{16}O_7$
C	56,57	56,76
H	5,54	5,41
O	37,89	37,83

gr. 0,2706 di sostanza vennero neutralizzati da cmc. 1,9 di soda normale. Teoria cmc. 1,8.

La soluzione acquosa dell'acido dà, per aggiunta di cloruro ferrico, un precipitato bruno. Secondo la regola di eterificazione e saponificazione di Meyer, la formula di struttura dell' etere acido è probabilmente quella scritta sopra; la saponificazione di uno dei gruppi carbossietili è resa piu difficile dalla presenza dei due sostituenti in posizione orto.

Acido metiletossitrimesinico.



Si fa bollire a lungo, dapprima con refrigerante a ricadere, poi senza, l'etere neutro, o quello acido, con soda concentrata in eccesso. Dalla soluzione, ridotta a piccolo volume l' acido cloridrico precipita lentamente una sostanza bianca, che si raccoglie su filtro, si lava cautamente con acqua fredda e si cristallizza dalla bollente. Sbattendo con etere si può ricavare anche l'acido rimasto disciolto nelle acque di lavatura. Il rendimento è quasi teorico.

Secondo le condizioni nelle quali si deposita, l'acido metiletossitrimesinico cristallizza in due forme diverse. Da soluzioni acquose non troppo concentrate si separa in aghetti, raggruppati in piccoli mammelloni, contenenti una molecola d'acqua di cristallizzazione che si elimina a 100°.

gr. 0,3013 di sostanza perdettero a 100° gr. 0,0188 di H_2O e diedero gr. 0,5557 di CO_2 e gr. 0,1173 di H_2O.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{12}H_{12}O_7 + H_2O$
H_2O	6,24	6,29
C	50,30	50,35
H	4,33	4,19

Da soluzioni acquose fortemente concentrate si deposita invece sotto forma di croste, o mammelloncini, costituiti da cristalli anidri. La sostanza, disseccata dapprima all'aria, non perdette di peso a 100°, e diede quindi all'analisi i risultati seguenti:

gr. 0,2866 di sostanza diedero gr. 0,5637 di CO_2 e gr. 0,1185 di H_2O.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{12}H_{12}O_7$
C	53,64	53,73
H	4,59	4,48
O	41,77	41,79

L'acido deacquificato fonde decomponendosi a 238°, l'anidro a 242°-243°.

I tentativi di ossidazione dell'acido metiletossitrimesinico riuscirono infruttuosi. L'ossidazione sul bagno maria bollente colla quantità calcolata di permanganato potassico in soluzione alcalina diluitissima (1 di permanganato, 200 d'acqua) aggiunta lentamente, dura per parecchi giorni anche con pochi grammi d'acido. Dal liquido concentrato ed acidificato si riottiene, estraendo con etere, soltanto quella parte dell'acido primitivo che non si è completamente decomposta. Se si ossida invece in soluzione acida, l'acido

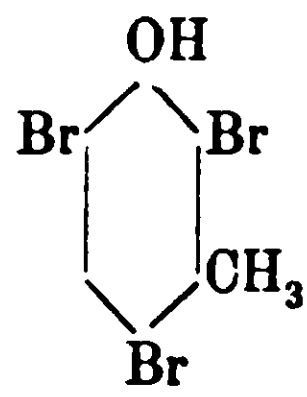
viene molto più rapidamente distrutto, ma non ho ottenuto nemmeno traccia, nè di un acido tetrabasico nè di un nuovo tribasico.

Bromurazione dell'acido metilossitrimesinico.

La bromurazione dell'acido metilossitrimesinico procede diversamente secondo che si opera in soluzione acquosa od acetica. Da una soluzione acquosa dell'etere, l'acqua di bromo precipita una sostanza bianca; si allontana l'eccesso di bromo con una goccia di soluzione d'acido solforoso, si filtra e si fa bollire con benzina il precipitato ben secco. Una parte facilmente solubile rimane nella benzina, un'altra, che si discioglie assai difficilmente, cristallizza per raffreddamento in aghetti.

La bromurazione in soluzione acetica induce quasi esclusivamente alla seconda sostanza. Si forma lentamente, a freddo, un precipitato cristallino, mentre le acque madri decolorate con acido solforoso e allungate con acqua forniscono una nuova quantità dello stesso prodotto. Il corpo è difficilmente solubile nella benzina ed identico a quello ottenuto per bromurazione in soluzione acquosa.

La sostanza facilmente solubile rimane, dopo svaporamento della benzina, sotto forma di un liquido giallo che si rapprende rapidamente in una massa fibrosa. Per cristallizzazione dell'alcool si formano degli aghetti corti, incolori, che fondono a 82°, la cui analisi condusse alla formula $C_7H_5OBr_3$ e che furono identificati col tribromometacresolo di Claus [1].



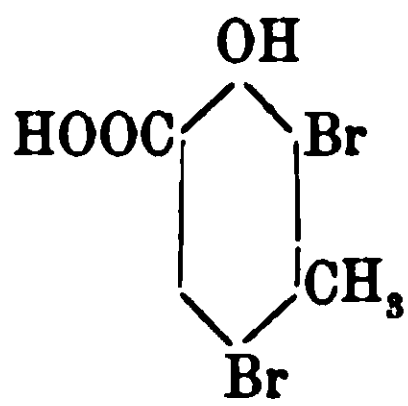
gr. 0,2747 di sostanza, dopo arroventati con calce, richiesero 24 cmc. di soluzione $\frac{N}{10}$ di $AgNO_3$.

[1] Jonrn. für. prakt. Chem [illegible], 59.

E su ceoto parti:

	trovato	calcolato per $C_7H_8OBr_2$
Br	69,89	60,56

Arido bibromo-γ-cresotinico



La sostanza difficilmente solubile in benzina cristallizza dall'alcool acquoso in aghetti bianchi, fondenti 233°-234°. Come risulta del suo tenore in bromo, proviene dall' acido metilossitrimesinico per sostituzione di due carbonili con altrettanti atomi del corpo alogeno. Infatti:

I. gr. 0,2532 di sostanza, arroventati con calce richiesero cmc. 16,25 di soluzione $\frac{N}{10}$ di $AgNO_3$.

II. gr. 0,2091 di sostanza ne richiesero cmc. 13,5.

E su cento parti:

	trovato I.	trovato II.	calcolato per $C_8H_6O_3Br_2$
Br	51,34	51,65	51,61

Lo stesso bromoacido si ottiene bromurando l'acido γ-cresotinico in soluzione acetica. Già durante l'aggiunta del bromo si precipita una sostanza cristallina, la cui identità col corpo ottenuto dell'acido metilossitrimesinico è dimostrata al punto di fusione 233°-234°, dall'analisi, e dal complesso di tutte le altre sue proprietà.

gr. 0,1338 di sostanza, arroventati con calce, richiesero 8,6 cmc. di soluzione $\frac{N}{10}$ di $AgNO_3$.

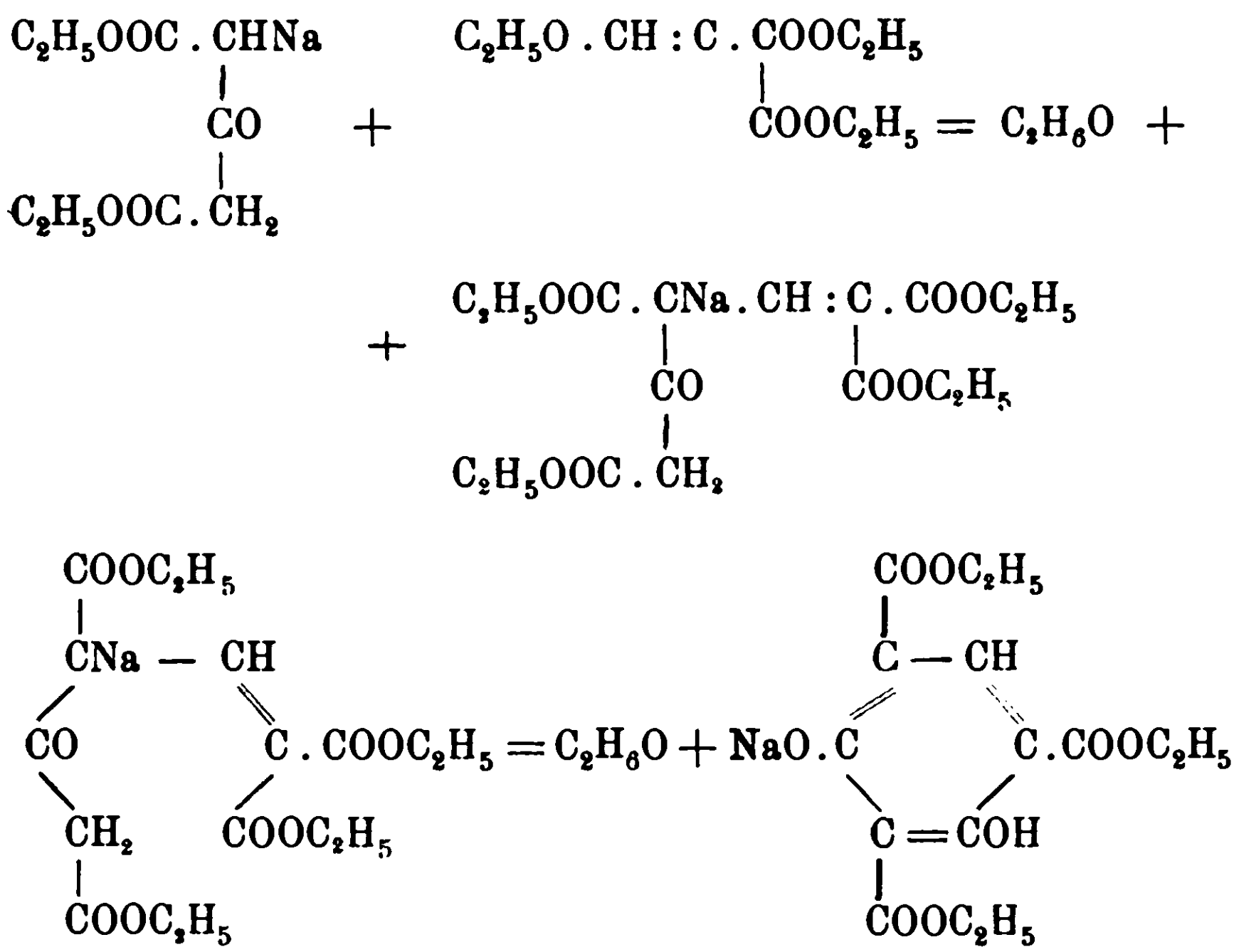
E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_8H_6O_3Br_2$
Br	51,57	51,61

E poichè, secondo le regole di sostituzione nel nucleo aromatico, un bibromoderivato dell'acido γ-cresotinico ($OH : CH_3 : COOH = 1 : 3 : 6$) non può avere che la formola scritta sopra, rimane stabilito quale dei carbossili dell' acido metilossitrimesinico fu sostituito dal bromo.

II. Etere etossimetilenmalonico ed acetondicarbonico.

L'azione dell' etere etossimetilenmalonico sull' acetondicarbonico avviene in modo analogo a quella dell' etossimetilenacetacetico. Neppur questa volta sono riuscito ad isolare il prodotto diretto della reazione, cioè l'etere acetondicarbonico metenilmalonico bensì l' etere resorcintricarbonico (diossitrimesinico) che ne risulta per condensazione ciclica con eliminazione d'alcool.



Il rendimento in etere puro è tuttavia molto scarso, e non sorpassa il 25 % della teoria.

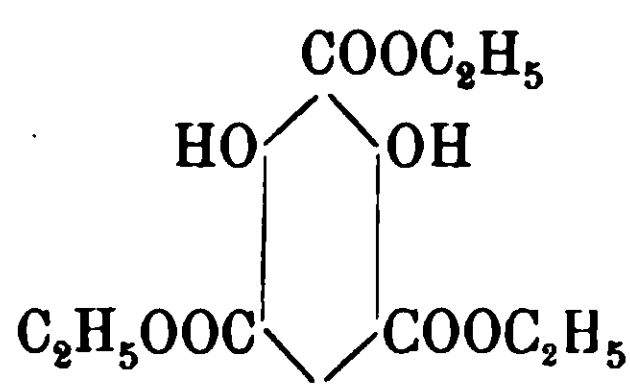
È importante il notare che, mentre per la preparazione dell' etere metilossitrimesinico non occorre adoperare etere acetondicar-

bonico puro, è necessario invece averlo tale per la condensazione coll'etere etossimetilenmalonico. Altrimenti l'etere acetacetico, che trovasi sempre contenuto nell'acetondicarbonico grezzo, dà origine ad una quantità, considerevole di etere metilossitrimesinico difficile ad allontanare. Questa reazione anormale è forse dovuta ad uno spostamento del gruppo etossimetilenico; probabilmente l'etere etossimetilenmalonico trasforma l'acetacetico in etossimetilenacetacetico, e questo l'acetondicarbonico in metilossitrimesinico.

Dall'etere resorcintricarbonico si ottiene facilmente la monoamide, e da questa per saponificazione l'amide dell'acido libero. Un etere chetilico risulta dal trietilico per parziale saponificazione con idrato sodico, mentre la saponificazione completa conduce, eliminandosi anidride carbonica, ad un acido identico all'α-resorcindicarbonico di Senhofer e Brunner [1].

Parte sperimentale.

Etere resorcintricarbonico (diossitrimesinico)



Una soluzione di gr. 2,2 (un atomo) di sodio in gr. 25 circa di alcool assoluto viene addizionata di gr. 19,4 (una molecola) di etere acetondicarbonico isolato dalla combinazione ramica, e di gr. 20,7 (una molecola) di etere etossimetilenmalonico; il liquido si riscalda, si colora in rosso scuro e si intorbida. Dopo una mezz'ora si aggiunge altrettanta soluzione di etilato sodico; ha luogo un nuovo inalzamento di temperatura, e la soluzione si rapprende in una massa gelatinosa. Dopo alcune ore si discioglie tutto in acqua, si acidifica con acido cloridrico, e si cristallizza più volte dell'alcol la sostanza molle separatasi. S'ottengono così 10 gr. circa

[1] Jahresber 1880, 835; Ber. d. d. chem. Ges. **13**, Ref. 930.

di un corpo cristallizzato in aghi bianchi, la cui analisi diede i risultati seguenti:

I. gr. 0,2577 di sostanza diedero gr. 0,5265 di CO_2 e gr. 0,1319 di H_2O.

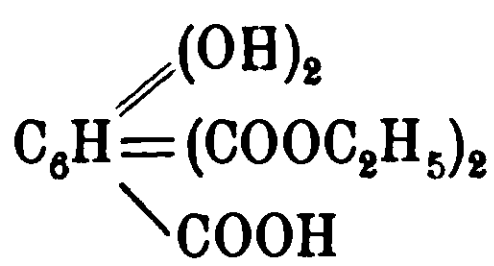
II. gr. 0,2961 di sostanza diedero gr. 0,6012 di CO_2 e gr. 0,1473 di H_2O.

E su cento parti:

	trovato		calcolato per $C_{15}H_{18}O_8$
	I.	II.	
C	55,63	55,38	55,22
H	5,69	5,53	5,52
O	38,68	39,09	39,26

L'etere resorcintricarbonico è assai facilmente solubile nella benzina e nel toluene, abbastanza nell'alcool bollente, poco nel freddo. Da questo solvente si separa in aghi splendenti, che fondono a 104°-105°. La soluzione alcolica si colora in rosso violetto col cloruro ferrico.

Etere bietilico dell'acido resorcintricarbonico.



Si ottiene quest'etere acido facendo bollire il neutro, colla quantità equimolecolare di soda. Dopo raffreddamento si toglie quella porzione di sostanza che non si è decomposta, si concentra il liquido e lo si acidifica. Il precipitato risultante viene spremuto alla pompa, lavato con acqua e cristallizzato dell'acqua alcoolica. Si hanno così degli aghetti sottili, assai facilmente solubili nell'alcol, che perdono a 100° l'acqua di cristallizzazione e fondono a 150°-151°.

gr. 0,2063 di sostanza perdettero a 100° gr. 0,0117 di H_2O.

gr. 0,2354 di sostanza diedero gr. 0,4258 di CO_2 e gr. 0,1122 di H_2O.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{13}H_{14}O_8 + H_2O$
H_2O	5,67	5,69
C	49,33	49,37
H	5,29	5,06

Sale di sodio $C_{13}H_{13}O_8Na$. Se si concentra fortemente il liquido filtrato proveniente dalla saponificazione, si formano per raffreddamento lunghi aghi fibrosi che, dopo spremuti e lavati con poca acqua fredda, sono già sufficientemente puri per le analisi. La sostanza disseccata all'aria è anidra.

gr. 0,1609 di sostanza diedero gr. 0,0357 di Na_2SO_4.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{13}H_{13}O_8Na$
Na	7,19	7,19

Amide dell'etere bietilico dell'acido resorcintricarbonico.

$$C_6H = \begin{cases} (OH)_2 \\ (COOC_2H_5)_2 \\ CONH_2 \end{cases}$$

Si prepara facilmente la amide dell'etere acido sopra descritto disciogliendolo nell'ammoniaca acquosa fredda concentrata. Incomincia tosto la separazione di una sostanza cristallina bianca, la cui quantità aumenta sino a formare una pottiglia densa. Dopo un giorno, senza separare il precipitato dalle acque madri si aggiunge acido cloridrico, si lava con acqua e si cristallizza dall'alcool. Le acque madri alcooliche svaporate fino a secco, lasciano un residuo costituito dal miscuglio dell'amide coll'etere inalterato. Le due sostanze si possono separare mediante l'ammoniaca diluita che lascia indisciolto l'etere; dalla soluzione si riprecipita l'amide acidificando. L'analisi diede i seguenti valori.

gr. 0,2344 di sostanza diedero gr. 0,4538 di CO_2 e gr. 0,1123 di H_2O.

gr. 0,2848 di sostanza diedero cmc. 11,8 di N alla temperatura di 26^0 ed alla pressione ridotta a zero di 761,6 mm.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{13}H_{15}NO_7$
C	52,80	52,53
H	5,32	5,06
N	4,65	4,71
O	37,23	37,70

L'amide è difficilmente solubile nell'alcool, anche bollente, e ne cristallizza in aghi bianchi che fondono a 218°-219°.

Monoamide dell'acido resorcintricarbonico.

$$C_6H{=}\begin{cases}(OH)_2\\(COOH)_2\\CONH_2\end{cases}$$

Se si fa bollire con soda l'amide dell'etere acido, i gruppi carbossietili si saponificano, mentre rimane inalterato il gruppo amidico. Per ottenere il precipitato sotto forma facilmente purificabile è necessario acidificare con acido cloridrico il liquido mentre è ancora bollente; se si aspetta invece che sia freddo, il prodotto si separa sotto forma di fiocchi sottili che otturano i pori del filtro e quando sono secchi rimangono aderenti alla carta. Siccome la amide è quasi insolubile nei solventi ordinarii, fatta eccezione per l'acido acetico, mi sono limitato a lavarla accuratamente con acqua, e analizzarla tale e quale. I numeri ottenuti, benchè non coincidano con quelli richiesti dalla teoria, pure non lasciano alcun dubbio sulla formola da attribuire alla sostanza.

gr. 1462 di sostanza diedero gr. 0,2430 di CO_2 e gr. 0,0432 di H_2O.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_9H_7NO_7$
C	45,53	44,81
H	3,28	2,90

La amide fonde a circa 245°, decomponendosi. I suoi sali alcalini sono assai solubili nell'acqua.

Il sale di bario: $C_9H_5NBa + 3H_2O$ viene ottenuto per doppia decomposizione da una soluzione ammoniacale dell'amido liberata per ebollizione dell'eccesso di ammoniaca. Il precipitato cristallino polveroso risultante, benchè poco solubile, si può cristallizzare dall'acqua bollente e se ne separa sotto forma di aghetti incolori. Disseccati all'aria contengono 3 molecole d'acqua che perdono per riscaldamento.

gr. 0,2702 di sostanza perdettero a 140° gr. 0,0339 di H_2O e lasciarono gr. 0,1434 di $BaSO_4$

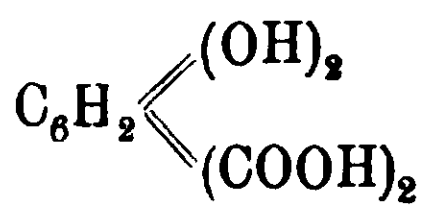
gr. 0,1518 di sostanza perdettero a 140° gr. 0,0193 di H_2O e lasciarono gr. 0,0818 di $BaSO_4$.

gr. 0,3010 di sostanza diedero cmc. 9 di N alla temperatura di 28° ed alla pressione ridotta a zero di 761,6 mm.

E su cento parti:

	trovato I.	trovato II.	calcolato per $C_9H_5O_7NBa + 3H_2O$
H_2O	11,55	12,71	12,56
Br	31,22	31,68	31,86
N		3,32	3,26

Acido α-resodicarbonico.



Si fa bollire l'etere resorcintricarbonico con idrato sodico in eccesso, e si aggiunga quindi acido cloridrico al liquido bollente. Si depone rapidamente un precipitato abbondante, costituito da foglioline argenteo che basta lavare con acqua fredda per avere in condizioni di purezza tale da essere analizzate. Esse posseggono la composizione di un acido resorcindicarbonico, infatti:

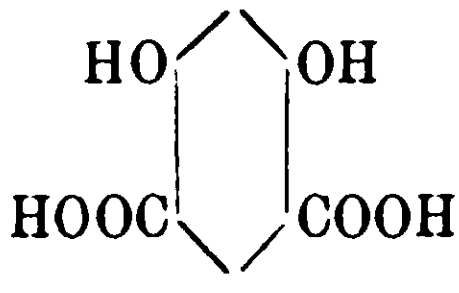
gr. 0,2410 di sostanza diedero gr. 0,4280 di CO_2 e gr. 0,0728 di H_2O.

E su cento parti:

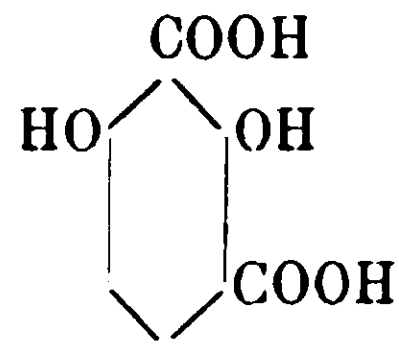
	trovato	calcolato per $C_8H_6O_6$
C	48,43	48,48
H	3,36	3,03
O	48,21	48,49

La sostanza fonde a 304°-305°, è appena solubile nell'acqua fredda, ed assai poco anche nella bollente, dalla quale cristallizza in foglioline argentee; si discioglie meglio noli'alcool. Invece dell'acido corrispondente all'etere se ne è così ottenuto un altro che ne differisce per contenere una molecola di anidride carbonica in meno. Se invece di operare come fu indicato, si lascia raffreddare il liquido risultante dalla saponificazione prima di acidificarla, si ottiene un'altra sostanza cristallizzata in aghi setacei che è senza dubbio un sale di sodio acido. Questo sale è poco stabile poichè, facendolo cristallizzare dell'acqua, si decompone poco a poco nel sale neutro facilmente solubile e nell'acido libero, che si deposita sotto forma di una polvere cristallina. Infatti la analisi di cristalli apparentemente omogenei diede una quantità di sodio molto minore di quella richiesta dalla teoria.

Per ciò che riguarda la struttura dell'acido, la scelta è possibile soltanto tra le due formule:



e



Ora sono conosciuti due acidi corrispondenti a queste formule: l'uno preparato da Tiemann e Lewy (1) dell'aldeide corrispondente per fusione con potassa, chiamato acido resorcindicarbonico e descritto come una sostanza facilmente solubile nell'acqua, cristallizzata in aghi e fondente a 194°; l'altro, l'acido α-resodicarbonico (2) di Senhofer e Brunner, ottenuto per riscaldamento in tubo chiuso della resorcina con carbonato di ammonio, e descritto come una sostanza pochissimo solubile anche nell'acqua bollente, più facilmente nell'alcool e nell'etere, e cristallizzata in tavole microscopiche fondenti a 276°.

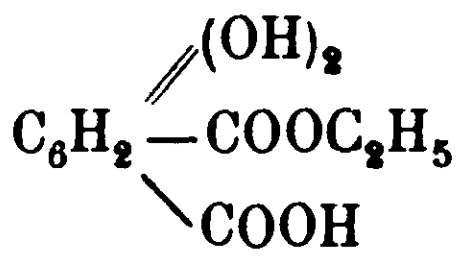
Qualora si ammetta che nella reazione di Tiemann-Lewy non sia avvenuta qualche trasposizione molecolare, l'acido da me ottenuto deve essere identico all'uno od altro dei due. Il confronto

(1) Ber. d. d. chem. **10**, 2212.
(2) Loco citato.

tra le proprietà esclude tosto l'acido di Tiemann, mentre si rende assai probabile l'identità con quella di Senbofer e Brunner, ad onta della differenza considerevole nei punti di fusione. Per togliere ogni dubbio ho ripreparato quest' ultimo acido col metodo di Senhofer, modificato solo in ciò che invece di fare avvenire la reazione in un tempo solo, ho prima preparato l' acido β-resorcilico secondo Bistrzycky e Kostanecki ed ho riscaldato quest' ultimo in tubo chiuso a 160° con acqua e bicarbonato di sodio. L'acido, cristallizzato dall' acqua, presentò il punto di fusione dato da me, non quello più basso di Senhofer e Brunner.

Per meglio constatare l'identità dei due acidi, e colla speranza di poterne stabilire la formula di struttura li ho eterificati ambidue col metodo di Fischer e collo stesso risultato. Dopo aver fatto bollire con una quantità venti volte maggiore (quella necessaria alla completa soluzione a caldo) di acido cloridrico alcoolico al 3 %, il liquido fu svaporato a bagno maria e al residuo solido triturato con una soluzione allungata di carbonato sodico che disciolse quasi tutto.

Etere monoetilico dell'acido α-resodicarbonico



La parte disciolta nel carbonato sodico, che è un miscuglio dell'etere monoetilico e dell'acido inalterato, venne riprecipitata con acido cloridrico, e ripetutamente cristallizzata dall'alcool acquoso, finchè al punto di fusione si fosse fissato a 202°-203°.

Se l' etere contiene acido libero fonde a circa 212°, ma lascia un residuo che diventa liquido a temperatura assai più alta. L'etere monoetilico cristallizza in aghi appiattiti splendenti.

gr. 0,2060 di sostanza diedero gr. 0,3985 di CO_2 e gr. 0,0887 di H_2O.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{10}O_6$
C	52,76	53,10
H	4,78	4,42
O	42,46	42,48

Etere α-resodicarbonico.

$$C_6H_2 \begin{cases} (OH)_2 \\ (COOC_2H_5)_2 \end{cases}$$

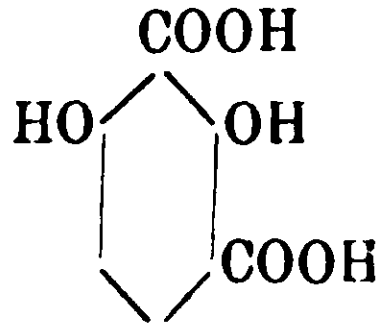
La piccola parte rimasta indisciolta nel carbonato di sodio, si scioglie difficilmente nell'alcool e ne cristallizza per raffreddamento in lunghi aghi appiattiti, che fondono a 137°. La sostanza si rilevò all'analisi come l'etere neutro dell'acido α-resodicarbonico, infatti:

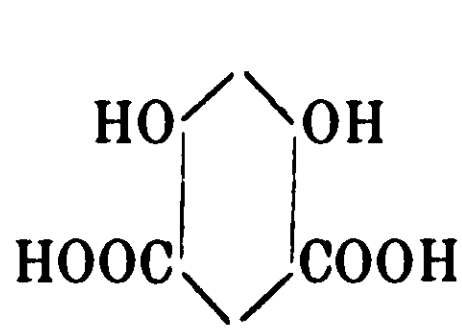
gr. 0,0886 di sostanza diedero gr. 0,1843 di CO_2 e gr. 0,0478 di H_2O.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{12}H_{14}O_6$
C	56,73	56,69
H	5,99	5,51
O	37,28	37,80

Così in questo, come nel caso precedentemente studiato, la eterificazione non dà un risultato decisivo; se da un lato la piccola quantità di etere bietilico formatosi rende più probabile la formola I per l'acido α-resodicarbonico,

I 

II 

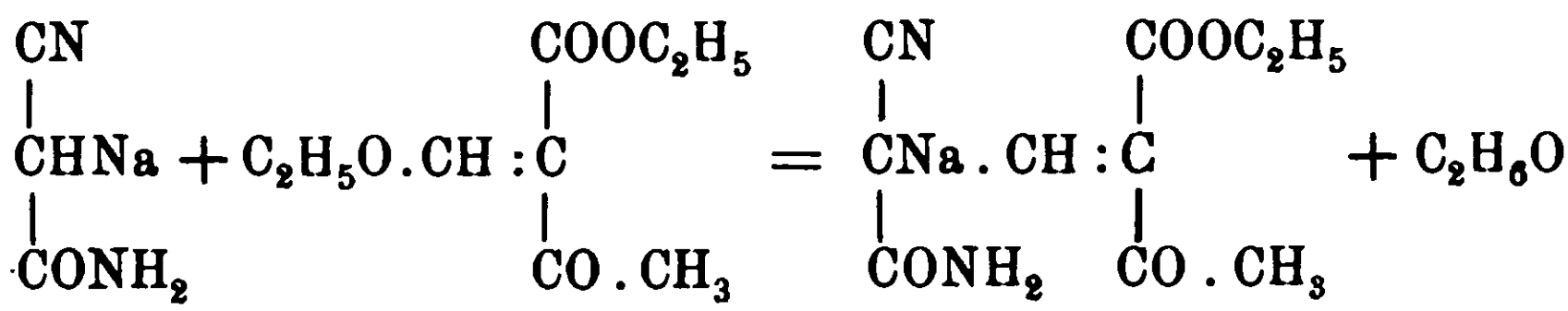
dall'altro, recenti ricerche [1] tendono a dimostrare che il carbossile si elimina facilmente quando si trova tra due gruppi in posizione orto, e quindi la formazione dell'acido tricarbossilico sarebbe più in armonia colla formola II. Lascio quindi aperta la questione della struttura, e mi propongo di studiare anche l'acido di Tiemann dal punto di vista della eterificazione. Qualora si fosse po-

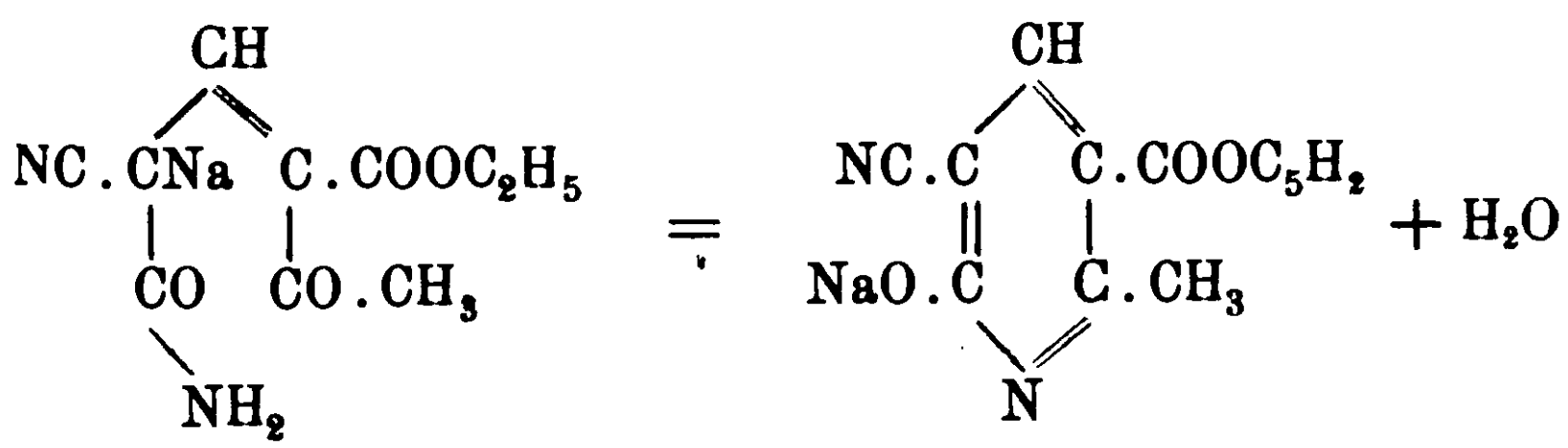
[1] Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 1549.

tuto preparare l'etere malonicometenilacetacetico ed il suo derivato per condensazione ciclica, che avrebbe dovuto avere la formula simmetrica II, il problema sarebbe stato risolto; disgraziatamente però, come risulta dalla introduzione, la reazione non è riuscita.

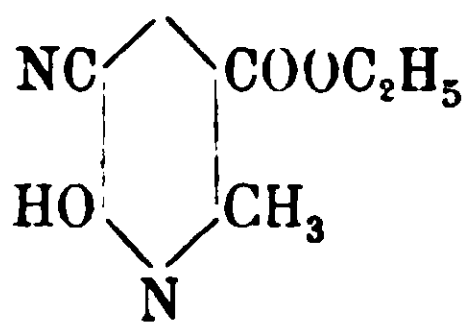
III. Etere etossimetilenacetacetico e cianacetamide.

Alla soluzione di 21 grammi di cianacetamide in 300 grammi circa di alcool assoluto, raffreddata sino a cristallizzazione incipiente, vennero aggiunti 5,5 grammi di sodio pure disciolto in alcool, i quali determinarono la separazione di un abbondante precipitato bianco del composto sodico dell'amide. Nella pottiglia così ottenuta si versarono 46,5 grammi di etere etossimetilenacetacetico; la massa si riscaldò e si arrossì notevolmente ed il precipitato primitivo scomparve per dar luogo ad un'altra sostanza dall'aspetto polveroso. Dopo alcune ore si filtrò, ed il precipitato ben lavato con alcool fu disciolto in acqua e decomposto con acido cloridrico; le acque madri alcooliche, riunite a quelle di lavatura, diedero per concentrazione una nuova porzione del sale sodico che fu decomposto come sopra. Si ottennero in totale 36 grammi (70 % della teoria) del prodotto grezzo colorato in rosso, formatosi in virtù della reazione.





Etere dell'acido α'-ossi-β'-ciano-α-picolin-β-carbonico.



Il metodo migliore di purificazione del prodotto grezzo consiste nel discioglierlo nell'alcool acquoso bollente, e nell'aggiungervi la quantità equimolecolare di potassa alcolica. Se si è adoperata una quantità sufficiente di alcool, della voluta concentrazione (80 $^0/_0$ circa) non si forma nel liquido caldo che un debole precipitato polveroso, costituito dalle impurità, che si deposita immediatamente. Se si filtra e si lascia raffreddare, il tutto si rapprende in una massa di cristalli incolori che si spremono alla pompa e si cristallizzano, se occorre, dall'alcool acquoso.

Il *sale potassico* così ottenuto si presenta sotto forma di lammette incolore, molto solubili nell'acqua, poco nell'alcool concentrato, la cui analisi conduce alla formula $C_{10}H_9N_2O_3K$.

gr. 0,1350 di sostanza diedero gr. 0,0470 di K_2SO_4.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{10}H_9N_2O_3K$
K	15,61	15,98

Dal detto sale gli acidi mettono in libertà l'etere, che si può cristallizzare dall'alcool, o dalla benzina. Dal primo solvente si deposita in foglioline splendenti, incolore; dal secondo in cui è molto meno solubile, sotto forma di una polvere cristallina. L'analisi fornì i risultati seguenti:

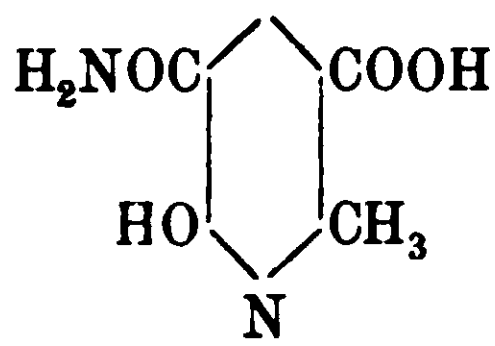
gr. 0,2314 di sostanza diedero gr. 0,4961 di CO_2 e gr. 0,1046 di H_2O.

gr. 0,2492 di sostanza diedero 28,6 cmc. di N alla temperatura di 16,5 ed alla pressione ridotta a zero di 760,1 mm.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{10}N_2O_3$
C	58,47	53,25
H	5,02	4,85
N	13,38	13,59
O	23,13	23,31

Acido α'-ossi-β'-carbonamide-α-picolin-β-carbonico.



L'etere descritto si può saponificare, tanto disciogliendolo nell'acido solforico concentrato e precipitando quindi con acqua, quanto facendolo bollire a lungo con potassa, o soda acquosa. Nell'un caso e nell'altro la saponificazione si estende anche al gruppo cianogeno, che si trasforma nell'amidico; non sono riuscito ad isolare nessun prodotto intermedio. La nuova sostanza non è di facile purificazione, perchè pochissimo solubile nei solventi ordinarii; dall'acqua bollente si deposita sotto forma di polvere cristallina incolora; riscaldato in tubo capillare si annerisce verso i 300° senza fondere. L'analisi diede:

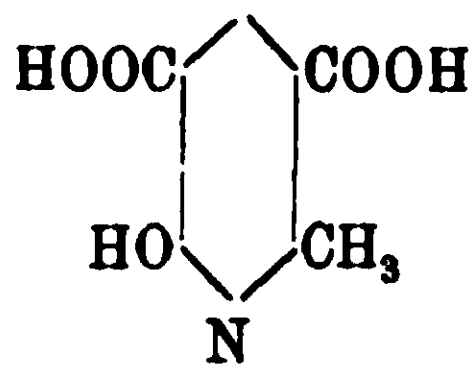
gr. 0,2341 di sostanza diedero gr. 0,4243 di CO_2 e gr. 0,0923 di H_2O.

gr. 0,2929 di sostanza fornirono cmc. 35,4 di N alla temperatura di 13° ed alla pressione ridotta a zero di 760,4 mm.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_8H_8N_2O_4$
C	49,43	48,98
H	4,38	4,08
N	14,31	14,29
O	31,88	32,65

Acido α,α'-ossipicolin-β,β'-dicarbonico.



L'acido si ottiene riscaldando, o l'etere, o la monoamide sopra descritta con acido cloridrico (d = 1,1) in tubo chiuso per un paio d'ore a 120°. Dopo raffreddamento si trova il liquido attreversato da lunghi cristalli aghiformi appiattiti che si rieristallizzano dall'acqua. La nuova sostanza disseccata all'aria contiene una molecola d'acqua, che perde lentamente nel vuoto a temperatura ordinaria, rapidamente a 100°. Fonde a 303. L'analisi diede:

gr. 0,2443 di sostanza diedero gr. 0,3994 di CO_2 e gr. 0,1003 di H_2O.

gr. 0,2473 di sostanza fornirono cmc. 14,2 di N alla temperatura di 16° ed alla pressione ridotta a zero di 762,1 mm.

gr. 0,2427 di sostanza perdettero a 100° gr. 0,0203 di H_2O.

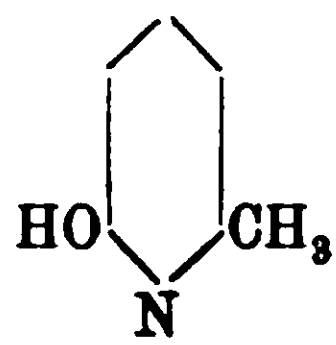
E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_9H_7NO_5 + H_2O$
C	44,59	44,65
H	4,56	4,18
N	6,73	6,51
H_2O	8,36	8,37

L'acido cristallizza dell'acqua in laminette quadrangolari; spesso però insieme ad esse si depositano dei lunghi aghi i quali però, in seno al liquido stesso si vanno poco a poco trasformando nelle laminette. Il fenomeno avviene lentamente e richiede parecchi giorni. La poca quantità di sostanza a mia disposizione non mi permise di studiare, se si trattò di un caso di dimorfismo e di trasformazione di una forma nell'altra più stabile.

La soluzione ammoniacale dell'acido, liberata per ebollizione dell'eccesso di ammoniaca, non precipita con cloruro di bario, cloruro mercurico, solfato di rame, acqua di bromo; dà col nitrato d'argento un precipitato bianco fioccoso, solubile nell'acido nitrico; non si colora col percloruro di ferro.

α,α'-Ossipicolina.



Se l'acido ossipicolindicarbonico si continua a riscaldare in tubo chiuso con acido cloridrico, per molte ore a 120°, o per poche a 130°, nel liquido raffreddato non si trovano più cristalli, e si nota, all'aprire del tubo, abbondante sviluppo di anidride carbonica. Il liquido bruno e torbido risultante si filtra, e si evapora a secco a bagno maria fino ad eliminazione dell'acido cloridrico in eccesso. Il residuo, che è il cloridrato della α,α'-ossipicolina, si scioglie in poca acqua, e si addiziona della quantità equimolecolare di idrato sodico; il liquido si rapprende in una massa di cristalli che si purificano ricristallizzandoli dall'acqua bollente. S'ottengono così degli aghi incolori, splendenti, che all'aria sfioriscono rapidamente diventando bianchi ed opachi. La quantità d'acqua di cristallizzazione non si potè determinare esattamente appunto per la rapidità colla quale viene eliminata, l'analisi diede numeri oscillanti tra 4 e 5 molecole.

La base anidra si separa dalla benzina, o dal toluene, in cristalli grossi, ma non ben sviluppati che fondono a 157°; è anzi solubile nell'alcool, poco nell'etere. All'analisi diede:

gr. 0,1910 di sostanza diedero gr. 0,4636 di CO_2 e gr. 0,1161 di H_2O.

gr. 0,2406 di sostanza fornirono cmc. 26,1 di N alla temperatura di 11° ed alla pressione ridotta a zero di 756,8 mm.

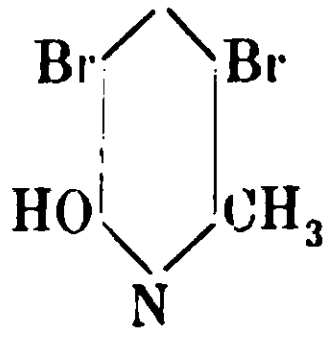
E su cento parti:

	trovato	calcolato per C_6H_7NO
C	66,09	66,06
H	6,75	6,42
N	12,88	12,84
O	14,28	14,68

Una soluzione della base in acqua acidulata con acido cloridrico, svaporata a bagno maria sino a completa eliminazione dell'eccesso d'acido, lascia un residuo sciropposo che si consolida per raffreddamento in una massa di cristalli prismatici del cloridrato. Il sale greggio disseccato all'aria fonde a circa 80°-85° e contiene una gran quautità d'acqua di cristallizzazione che perde lentamente, quando venga tenuto per molto tempo a temperatura di poco inferiore agli 80°. Il sale idrato riscaldato sopra i 100° si decompone parzialmente colorandosi in bruno, il sale anidro fonde al disopra di 150°.

Il cloroplatinato è una sostanza cristallina solubilissima nell'acqua, nell'alcool e nell'etere,

β,β'-*Dibromo-α,α'-ossipicolina.*



Le soluzioni acquose della ossipicolina decolorano immediatamente l'acqua di bromo, dando origine ad un abbondante precipitato bianco. Si allontana l'eccesso di bromo con bisolfito sodico e si cristallizza la nuova sostanza dall'alcool. Si ottengono così degli aghi bianchi, pochissimo solubili nell'acqua, molto nell'alcool caldo, che riscaldati in tubo capillare, dapprima si rammolliscono, poi fondono a 238°-239° annerendo. L'analisi conduce alla formula d'un bibromoderivato, la cui costituzione è data dalle note regole di sostituzione nel nucleo piridico.

gr. 0,2079 di sostanza fornirono cmc. 9,1 di N alla temperatura di 21° ed alla pressione ridotta a zero di 759 mm.

E su cento parti:

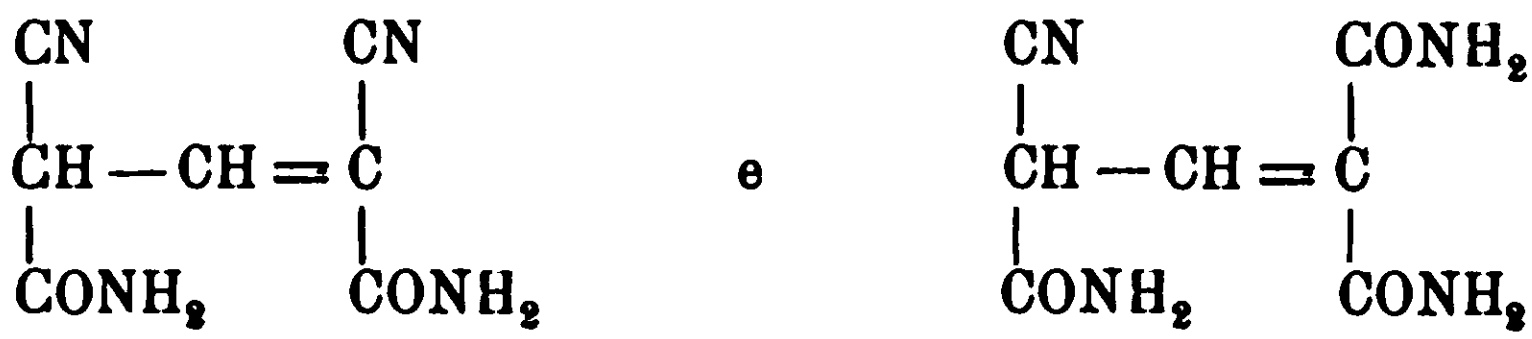
	trovato	calcolato per $C_6H_3Br_2NO$
N	5,11	5,24

Messina. Laboratorio di chimica generale della R. Università. Luglio 1889-Luglio 1900.

Condensazione della cianacetamide col cloroformio; nota di G. ERRERA.

(Giunta il 1 ottobre 1900).

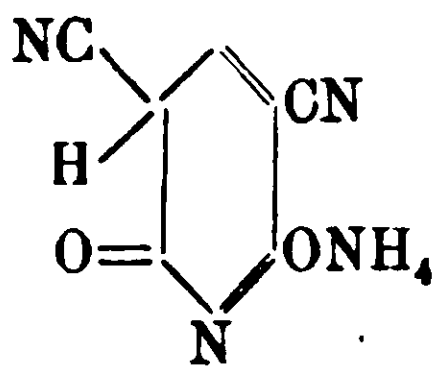
In una nota pubblicata sotto lo stesso titolo in questa Gazzetta, descrissi due sostanze ottenute, l'una per azione dell'etilato sodico sopra un miscuglio di cianacetamide e cloroformio, l'altra dalla precedente per trattamento con acido solforico concentrato, alle quali attribuì rispettivamente le due formule di struttura:

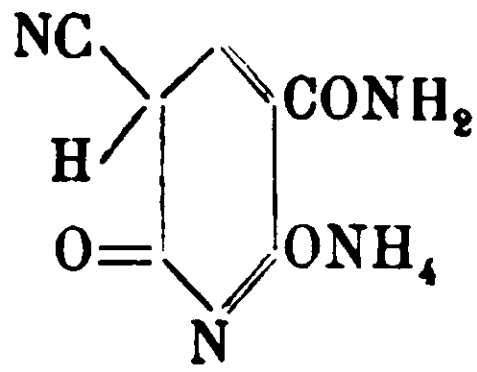


Ma dopochè Guthzeit [1] ha dimostrato che il composto da me [2] preparato per una reazione analoga, partendo dall'etere cianacetico, e ritenuto la amide dell'etere dicarbossilglutaconico, è invece l'isomero sale di ammonio dell'etere diossidinicotinico, si deve ritenere che una trasposizione molecolare analoga avvenga anche nei due derivati della cianacetamide dianzi indicati e che essi quindi siano due sali ammonici così costituiti:

(1) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 779.
(2) Ber. d. d. chem. Ges. 31, 1241.

ovvero [1]





Nulla ho da modificare intorno ai risultati sperimentati della nota precedente. Alle analisi già fatte aggiungo a conferma le seguenti:

gr. 0,2333 di sostanza diedero gr. 0,3632 di CO_2 e gr. 0,0962 di H_2O.

gr. 0,1487 di sostanza diedero cmc. 36,7 di N alla temperatura di 14° ed alla pressione ridotta a zero di 749 mm.

gr. 0,2006 di sostanza perdettero gr. 0,0185 d'acqua.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_7H_8N_4O_2 + H_2O$
C	42,46	42,86
H	4,58	4,08
N	28,66	28,57
H_2O	9,22	9,18

gr. 0,1309 di sostanza deacquificata diedero cmc. 34,9 di N alla temperatura di 17° ed alla pressione ridotta a zero di 762,7 mm.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_7H_8N_4O_2$
N	31,14	31,46

gr. 0,2189 di sostanza diedero gr. 0,3312 di CO_2 e gr. 0,0931 di H_2O.

gr. 0,1453 di sostanza perdettero gr. 0,0064 di H_2O.

[1] La posizione dell'idrogeno nelle due formule chetoniche è scelto ad arbitrio.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_7H_8N_4O_3 + {}^1/_2 H_2O$
C	41,26	40,97
H	4,72	4,39
H_2O	4,40	4,39

gr. 0,1358 di sostanza deacquificata fornirono cmc. 34,5 di N alla temperatura di 21° ed alla pressione ridotta a zero di 756 mm.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_7H_8N_4O_3$
N	28,91	28,57

Per quanto riguarda le proprietà, aggiungo queste nuove osservazioni.

Il *sale di ammonio della α,α′-diossi-β,β′-dicianpiridina* (o della tautomera ossichetodiciandiidropiridina) si può cristallizzare dall'acido cloridrico ($d = 1,1$) senza che si decomponga. Se lo si fa bollire, anche a lungo, con acqua contenente disciolta la quantità equimolecolare di idrato sodico, non si nota sviluppo di ammoniaca, e dal liquido notevolmente concentrato gli acidi minerali riprecipitano il composto primitivo. Qualora si adoperi un grande eccesso di idrato sodico e si lasci, prolungando la ebollizione, che il liquido si concentri molto, si sviluppa della ammoniaca, ma si ottiene un miscuglio di prodotti di decomposizione avanzata. Non sono riuscito ad isolare la diossidicianpiridina corrispondente al sale di ammonio.

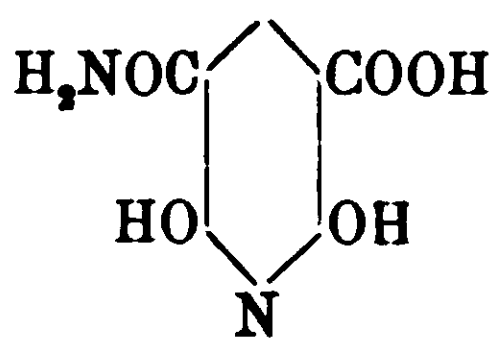
Il *sale di ammonio della α,α′-diossi-β,β′-ciancarbonamidepiridina* eventualmente della tautomera ossichetociancarbonamidediidropiridina) che si ottiene, come è noto, dal precedente sale per soluzione nell'acido solforico concentrato e caldo e precipitazione con acqua, si può rendere perfettamente incolore, cristallizzandolo dall'acqua con carbone animale. Si scioglie facilmente nelle basi, assai poco nell'acqua, meno ancora nell'acqua contenente sali di ammonio, tanto è vero che una soluzione acquosa satura a freddo precipita per aggiunta di cloruro ammonico. Nemmeno in questo caso sono riuscito ad isolare la diossiciancarbonamidepiridina cor-

rispondente. Facendo bollire per parecchie ore il sale di ammonio in recipiente aperto con un eccesso di idrato sodico (1 : 10 molecole) e precipitando quindi con un acido, ho ottenuto prodotti, all'apparenza non costituiti da una sola sostanza e che, dopo cristallizzati dall'acqua diedero all'analisi una quantità di azoto ancora molto superiore a quella richiesta dal composto desiderato (1,5 — 2 %). Questi prodotti, disciolti nell'ammoniaca e liberati per ebollizione dell'eccesso di alcali, richiesero una sostanza, non perfettamente pura, ma vicina per proprietà e composizione al sale di ammonio primitivo.

Il considerare le sostanze suddette come sali di ammonio di piridine costituite è consigliato dalla analogia, nè viene escluso in modo assoluto dalle proprietà loro; pure non è scevro di qualche difficoltà. Il fatto per il quale non sono ancor riuscito a trovare una spiegazione soddisfacente è che le soluzioni acquose bollite a lungo con soda, anche in eccesso, in recipiente aperto, o non perdano affatto ammoniaca o la abbandonino molto stentatamente e con una reazione non netta. Le vecchie formule invece lo interpretano naturalmente.

Per spiegare poi la inalterabilità dei due sali ammonici in presenza di un grande eccesso di acido cloridrico, o solforico, bisogna ammettere avanti alla loro pochissima solubilità, che le piridine sostituite da cui derivano funzionino da acidi molto forti, paragonabili ai minerali, ciò che non si sarebbe potuto desumere a priori della loro struttura e che anzi appare assai strano. Ciò ammesso si capisce facilmente perchè il cloruro di ammonio diminuisca la solubilità del sale di ammonio della diossiciancarbonamidepiridina; un aumento infatti della quantità degli ioni NH_4, provoca una diminuzione nella concentrazione dell'altro ione, e quindi la precipitazione di una parte del sale.

Monoamide dell'acido α,α'-diossi-β,β'-piridindicarbonico.



Se si fa bollire la diossiciancarbonamidepiridina con una solu-

zione acquosa di potassa in grande eccesso, concentrando fortemente il liquido, si nota alla fine dell'operazione sviluppo di ammoniaca. L'aggiunta di un acido determina la precipitazione d'una sostanza che, decolorata con carbone animale, cristallizza dell'acqua in aghetti bianchi. Essa è poco solubile tanto nell'acqua che nell'alcool, fonde a 213° decomponendosi con sviluppo di anidride carbonica, disseccata all'aria non contiene acqua di cristallizzazione, come dalla seguente analisi che conduce alla formula scritta sopra.

gr. 0,2294 di sostanza diedero gr. 0,3568 di CO_2 e gr. 0,0772 di H_2O.

gr. 0,1320 di sostanza diedero cmc. 17,4 di N alla temperatura di 28°,5 ed alla pressione ridotta a zero di 757,6 mm.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_7H_4N_2N_4$
C	42,38	42,42
H	3,74	3,03
N	14,52	14,14
O	39,36	40,41

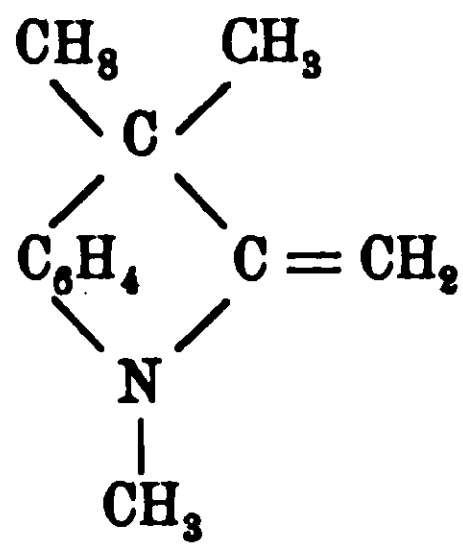
Messina. Laboratorio di chimica generale della R. Università. Luglio 1900.

Sopra la formola di costituzione della base di E. Fischer.

Replica di K. BRUNNER.

(*Giunta il 29 febbraio 1901*).

G. Planeher alla fine della sua memoria intitolata " nuove ricerche suil' azione dei ioduri alcoolici sugli indoli „ (1) pretende avere prima di me proposto e provato la formola



per la base di E. Fischer, la quale fu interpretata fin allora come derivato della diidrochinolina.

Per confutare le asserzioni ingiuste di Plancher allego le pubblicazioni relative all' argomento lasciando al lettore di giudicare se il Plancher abbia il diritto di rivendicare la priorità di avere dato la nuova costituzione ai corpi dei quali si tratta.

1. In data 19, I, 1898 il Plancher pubblicò nella Chemiker-Zeitung (2) una nota " Synthese der Dihydrochinoline aus den Indolen „ nella quale egli dimostra che, facendo uso d' un metodo del Brunner (3) si ottiene dal fenilidrazone del isopropilchetone una base, la quale, trattata col ioduro di metile fornisce il iodidrato di quella base, che fin allora fu da lui qualificata come " dimetildiidrochinolina „.

(1) Gazz. Chim. it. 80, pag. 557.

(2) Cöthener Chemiker Zeitung 1898, pag. 87.

(3) Si tratta di quella reazione che io aveva scoperta nel 1895, che conduce alla formazione di indoline dagli idrazoni di aldeidi e chetoni che contengono il gruppo isopropile.

Lo studio di questa reazione e la sua applicazione ulteriore me l' era riservata io. (Monatahefto für Chemie 17, pag. 281) (1896).

2. Il 16 marzo 1898 (1) presentai alla redazione dei Sitzungsberichte des deutschen naturn. medicin. Vereines für Böhmen Lotos „ una nota sulla sintesi della base che fin allora fu creduta essere la trimetildiidrochinolina e per la prima volta allora proposi la sopra esposta formola e questa sola.

3. Il 25 marzo 1898 fu ricevuto dalla redazione dei " Beri. Berichte „ una memoria mia intitolata " Über die E. Fischer'sche aus Methylketol und Iodmethyl darstellbare Base „ (2). È vero che in questa pubblicazione oltre alla formola in discussione accennai anche ad un' altra, tenendo conto d' un modo di esprimere la costituzione delle basi quaternarie chinoliniche, messo avanti dal Claus.

Ciò però non cambia nulla al fatto che io fui il primo a dimostrare la base di Fischer non essere un derivato della chinolina ma bensì dell'indolina e questo senza dubbio è l'essenziale di tutta la questione.

4. Nella memoria " Über die Methiglierung der Indole „, giunta alla redazione dei " Beri. Ber. „ il 13 V. 1898 (3), il Piancher, alla fine della parte generale, si esprime come segue:

" Vorläufig kann man daher die Frage nach ihrer Constitution (der in Rede stehenden Base) nicht als vollkommen erledigt betrachten. „

5. Nella seduta della R. Accademia d. Lincei del 19, VI, 1898 il Plancher e il Betinelli (4) presentarono un lavoro in cui espongono una prova indiretta della giustezza della formola indolinica della base.

6. Poco più di un mese dopo, il 25, VII, 1898 (5), in ogni modo molto prima che io potessi avere conoscenza di queste esperienze, io presentai alla redazione dei " Beri. Berichte „ un lavoro, in cui con prova positiva dimostrai che la formola proposta da me fosse giusta.

Risulta a mio parere, da quanto esposi, che nessun fatto prova il

(1) Lotos 1898, XVIII. Bd, 3. Heft. pag. 78.
(2) Beri. Ber. 1898, XXXI, pag. 612.
(3) Beri. Ber. 1898, XXXI, pag. 1488.
(4) Rendiconti Lincei VII, 1° sem. pag. 367.
(5) Berl. Ber. 1898, XXXI, pag. 1943.

Plancher aver prima di me propagata la formola di costituzione della base di Fischer.

È vero che in un passo della memoria sopra menzionata della " Chemiker Zeitung „ fa precedere il termine Diidrochinoline dall'abbreviatura " sog. „ (cosidette), ma questo non prova null'altro, se non che egli non aveva piena sicurezza sulla giustezza della formola fin'allora da lui appoggiata, e quantunque io ammetta aver egli presa allora in considerazione la formola nuova, non posso in alcun modo concedere, che il diritto di priorità venga basato sopra un' idea premurosamente rinchiusa nel proprio seno dell'autore.

Praga, 24, II, 1901.

La denitrificazione nel suolo agrario;

nota di G. AMPOLA e C. ULPIANI.

In un recente lavoro " sulla Nitrificazione dell'Azoto organico „ Omelianski [1] ha potuto stabilire sperimentalmente, che l' Azoto organico ossia l'Azoto delle sostanze proteiche, l' Azoto amidico e amminico (peptone, asparagina, urea, metil-, dimetil ammina) ha bisogno di essere ridotto in forma di ammoniaca per poter essere nitrificato dalle nitrosomonadi. In un lavoro [2], pubblicato alcuni mesi prima, noi, per la denitrificazione, avevamo pure esattamente delimitato il campo d' azione, in cui s' esercita l' attività dei batteri denitrificanti. L'Azoto dell'ammoniaca, dell'idrazina, dell'idrossilammina non è svolto da questi batteri allo stato elementare; così pure l' azoto amminico ed amidico e quello dei nitroderivati; in scarsa misura e, solo in funzione della sua saponificabilità, quello dei nitrati dei radicali alcoolici. Per essere svolto allo stato elementare l'Azoto deve essere in soluzione come radicale ossigenato e allo stato ionico, quale è nelle soluzioni diluite dei nitrati e dei nitriti, ossia nella forma stessa, in cui è condotto dall' attività dei batteri nitriticanti. La denitrificazione si riallaccia così alla nitrificazione, in quanto i prodotti terminali di questa fermentazione costituiscono il punto di partenza per l' azione dei denitrificatori.

In altre parole, perchè il fenomeno della nitrificazione si compia, l' Azoto, quale è integrato dalla sintesi vegetale nella molecola complessa delle proteine, ha da percorrere una vera scala disintegrativa fino alla sua mineralizzazione completa.

Effettivamente, le forze, che sono in giuoco in questi processi, appartengono alla Biologia. Così, nei mammiferi, le proteine alimentari vengono dapprima scisse in un gruppo carboidrato e in un gruppo azotato, il quale poi attraverso una successione di modificazioni idrolitiche nella quasi totalità abbandona l'organismo nella

(1) Omelianski, Centralblatt. f. Bact. II, Abt. 1899, p. 473.

(2) Ampola e Ulpiani, Gazz. Chim., t. XXIX, p. 1ª, 1899.

forma di urea. Ora l'urea non è direttamente, per se, nitrificabiie: perchè la sua nitrificazione avvenga è necessario, che intervenga un altro grande fattore naturale, la fermentazione ammoniacale dell'urea, quale si compie nello stallatico.

Il B. ureae completa il lavoro del protoplasma dei mammiferi e conduce così l'azoto proteico al suo ultimo limite di riduzione — al carbonato d'ammoniaca. — Su questo Azoto minerale soltanto può agire la Nitrosomonas, che dopo averlo ossidato ad acido nitroso cede il posto al Nitrobatterio, che dall'acido nitroso va all'acido nitrico. Segue il fenomeno della denitrificazione, per cui si ritorna all'Azoto libero e basta ora pensare al B. radicicola, che nelle praterie fissa sulle radici delle leguminose l'Azoto atmosferico per chiudere il ciclo biologico dell'Azoto, ciclo non interrotto di azioni biochimiche e di movimenti fermentativi, che si succedono l'un l'altro simbioticamente, serie continua d'integrazioni, disintegrazioni, idrolisi, ossidazioni e riduzioni, per cui questo elemento, che fu chiamato " privo di vita „ sembra invece godere della più elevata funzionalità vitale.

Di questo ciclo, il momento, che maggiormente interessa l'agricoltura è quello nel quale la nitrificazione cede il posto alla denitrificazione, momento, in cui il prezioso prodotto dei nitrificanti, il nitrato, corre il pericolo di essere sottratto all'assorbimento vegetale. Che la possibilità astratta di queste perdite di Azoto esista nel suolo arabile è oramai fuori di dubbio. La concimazione con stallatico equivale ad un vero innesto di germi denitrificanti nel suolo e noi per i primi abbiamo potuto isolarli dal terreno e dimostrare la grande resistenza, che essi oppongono alla temperatura, alla luce, all'essiccamento, all'inanizione. Ciò che attualmente forma l'oggetto di una questione, di cui si occupa gran numero di studiosi è, se nel suolo arabile siano effettivamente realizzate le condizioni necessarie, perchè queste perdite di Azoto si avverino e si avverino in una proporzione praticamente dannosa alla produzione agricola.

Warington (1) e Dehérain (2) negano, che la denitrificazione abbia un'importanza pratica: al contrario in Germania questa importanza

(1) Warington, Journ. of. the Royal agric. soc. of England. 3 s., V. 8, p. 4.
(2) Dehérain, Ann. agron., 1898.

è ammessa e numerose esperienze culturali si sono instituite da i più diversi punti di vista per dimostrarla.

I risultati contradditori che si sono ottenuti, hanno dato origine a molte teorie, le quali, se hanno da una parte complicata la questione, dimostrano pur tuttavia, quale straordinaria complessità presenti l'analisi di un fenomeno fermentativo, quando si voglia scendere dalle ricerche di laboratorio nella pratica. L'esposizione critica di queste vedute, che noi tenteremo, metterà in rilievo una circostanza fondamentale che concilierà molte contraddizioni e gioverà alla soluzione di una questione di così alta importanza per l'economia dell'azoto.

Gli studi di Winogradki (1) hanno fatto conoscere che i batteri nitrificanti per svilupparsi non hanno bisogno di Carbonio organico, anzi nei suoi ultimi lavori la presenza di sostanza organica nel terreno è stata dimostrata esiziale al loro sviluppo e si sono accuratamente ricercati i limiti di peptone, glucosio, sali organici ecc. che nei sostrati nutritivi ritardano e impediscono lo sviluppo di questi batteri. Questi limiti sono così bassi da ricordare l'azione degli ordinari antisettici.

Invece per lo sviluppo dei denitrificanti la presenza della sostanza organica è condizione fondamentale.

Il primo ad accennare ad una relazione fra la quantità di sostanza organica distrutta e il nitrato consumato fu il Dehérain (2), che in una sua esperienza trova che la riduzione del nitrato è incompleta, quando la quantità dell'amido è notevolmente inferiore a quella del nitrato impiegato (mgr. 200 di amido per mgr. 500 di nitrato di sodio) e che solo si può ottenere la distruzione completa del nitrato aggiungendo altri 200 mgr. di amido. In seguito Iensen (3) osserva pure una relazione fra il glucosio distrutto e il nitrato, perchè in una serie di sostrati con quantità crescenti di glucosio (0,4-0,6-0,8-1 $^0/_0$) trova, che deve aggiungere rispettivamente 3.5.5.6 volte la quantità di due centigrammi di nitrato di sodio, perchè lo zucchero scompaia. Dietro le nostre ricerche (4) questo nesso fu dimostrato direttamente e reso quantitativo. Ope-

(1) Centr. f. Bact. 1899, 329, 377 e 429.
(2) Dehérain, Ann. agron., t. XXXIII, 4.
(3) Iensen, Centr. f. Bact. II, Abt. III, 97.
(4) Ampola e Ulpiani, Gazz. Chim., t. XXVIII, p. 1ª, 1898.

rando in assenza di aria con un apparecchio speciale [1] noi potemmo determinare con metodi esatti i prodotti terminali della fermentazione e giungere così all'equazione chimica:

$$5C^6H^{12}O^6 + 24KNO^3 = 24KHCO^3 + 6CO^2 + 18H^2O + 12N^2$$

nella quale formola tutti i membri furono determinati con l'esperienza, cioè il bicarbonato potassico fu dosato alcalimetricamente e per spostamento dell'acido carbonico, l'acido carbonico libero e l'Azoto furono dosati coi metodi di Hempel e l'Azoto identificato facendone la determinazione della densità col metodo di Bunsen.

L'innesto fu fatto con un simil- Piocianeo (B. denitrificans V°) da noi isolato direttamente dal terreno della campagna Romana.

Veniva così sperimentalmente stabilito, che nell'anidride carbonica, che si sviluppa, passa tutto il Carbonio contenuto nel Glucosio e tutto l'ossigeno contenuto nel nitrato, mentre l'Azoto si svolge allo stato elementare. In questo trasporto dell'ossigeno — dal nitrato sulla sostanza organica — di cui la cellula batterica è il veicolo meraviglioso sta tutta l'essenza della denitrificazione.

La sostanza organica non serve soltanto alla alimentazione dei batteri e alla costruzione del loro corpo, ma entra in reazione nella demolizione del nitrato.

Questi studi puramente teorici hanno trovato nella esperienza agraria attraverso a molte incertezze una sorprendente conferma.

Come si sa fu Wagner [2] il primo a dimostrare che l'utilizzazione da parte delle piante dell'Azoto nitrico, ammoniacale, dell'Azoto dell'orina e dell'Azoto organico dato sotto forma di erbe verdi, veniva considerevolmente diminuita per una contemporanea concimazione di stallatico fresco di cavallo e di bove per la presenza in questi concimi di microrganismi che distruggono il nitrato. Anche Maercker [3] e i suoi collaboratori spiegano il fenomeno col numero e con l'attività dei microrganismi che si trovano nello stallatico e numerose ricerche, in cui furono prese

(1) Ampola e Ulpiani, Per la tecnica delle colture anerobiche — Rivista d'igiene e Sanità pubblica, X, n. 23, 1899.

(2) Wagner, Landw. Versuchsstat. Bd. 48, pag. 264.

(3) Maercker, Jahrbuch der agrik, chem. Versuchsstat. Halle 1895-1896.

in considerazione 52 specie d'ingrassi differenti, furono impiantate nella stazione sperimentale di Halle per dimostrare che la forza denitrificante di un dato concime varia con la specie animale, sicchè il concime di cavallo è più attivo ossia portato nel suolo insieme al nitrato dà la raccolta minore, meno attivo è quello di vacca, mentre quello di pecora ha le proprietà denitrificanti più deboli. La paglia sarebbe anche ricca di germi denitrificanti e uno stallatico sarebbe tanto più dannoso per il nitrato per quanto più paglia contiene.

In questa medesima direzione sono le vedute di Schneidewind e Müller (1). Secondo questi autori dieci grammi di concime distruggono il doppio di nitrato che non cinque grammi e se la paglia ha un'azione denitrificante maggiore del concime ciò si spiega perchè la paglia contiene più sostanza organica secca e quindi una maggiore quantità di materiale adibibile per l'accrescimento dei batteri.

Ancora più spinte sono le idee di Gerlach (2). Un dato concimo ha una data forza nitrificante e una data forza denitrificante. Se prevale la prima si può impunemente aggiungere del nitrato di sodio al concime senza che l'utilizzazione dell'Azoto ne soffra: nel caso contrario, quando prevale l'azione denitrificante, verrà più o meno distrutto il nitrato presente nel suolo e la raccolta sarà diminuita.

Tutte queste teorie, per cui le cause del fenomeno sono ricercate nel numero maggiore e minore dei germi denitrificanti contenuti nello stallatico, sembrano prescindere dalla potenzialità, che hanno i batteri di moltiplicarsi rapidamente.

D'altra parte le esperienze di Krüger e Schneidewind (3) hanno messo fuor di dubbio che il terreno per se stesso contiene la sua provvista di denitrificanti, in quanto che si hanno i medesimi fenomeni impiegando concime sterilizzato e non sterilizzato.

L'ipotesi di Iensen (4) e Stutzer (5) spiega il fenomeno da un punto di vista più generale, che armonizza perfettamente con le

(1) Schueidewind e Müller, Iourn. f. Landw. Bd. 45, pag. 173.
(2) Gerlach, Iahresboricht der landw. Versuchsstat. Posen 1898-1899.
(3) Krüger e Schneidewind, Landw. Iahrbuch 1899, p. 217.
(4) Iensen, Centr. f. Bact., II Abt. Bd 3, pag. 622.
(5) Stutzer, Centr f. Bact. II, Abt. Bd. 3, pag. 698.

conoscenze che si posseggono sul meccanismo biochimico della denitrificazione. Secondo Iensen e Stutzer la condizione fondamentale della denitrificazione è la presenza nel concime e nella paglia di sostanze organiche speciali (peptoni, xilosi, sali organici ecc.), le quali sostanze servono ai batteri come fonte di energia per la distruzione del nitrato. Queste sostanze organiche diminuiscono con l'invecchiare del concime, con la sua maturazione, per cui solo la paglia non fermentata e il concime fresco possono servire di sostrato alla attività dei denitrificanti.

Questa teoria permette la spiegazione dei fenomeni così contradittori trovati dagli esperimentatori. Wagner (1) in una esperienza durata quattrocento giorni aveva trovato che mescolando due grammi di nitrato di potassio e quattro chili di terra di giardino non si aveva alcun sviluppo di azoto libero. Ciò secondo le vedute di Iensen e Stutzer si spiega per la deficienza della terra in sostanze cariche di energia tensiva essendo l'humus incapace di fornire alimento ed energia ai denitrificanti. — Noi abbiamo in corso delle esperienze in questa direzione e fin da ora possiamo confermare queste vedute teoriche.

Dehérain (2) ad esempio trova che aggiungendo dell'amido insieme al nitrato alla terra si ha una vivace denitrificazione. Iensen il quale, come noi, aveva trovato che l'amido per se non può alimentare i denitrificanti, spiega il fenomeno ammettendo una fermentazione dell'amido per cui si produca acido butirrico, ossia sostanze cariche di quella energia che è necessaria alla demolizione della molecola del nitrato.

Elegantissima è l'interpretazione, data da Stutzer, di una esperienza di Maercker (3). Questi paragonando di fronte al nitrato l'azione di un concime che aveva sterilizzato ripetutamente a 120 e l'azione della paglia trattata con antisettici ebbe specialmente nel caso del concime una raccolta scarsissima, sicchè per salvare la sua teoria del numero dei germi fu costretto ad ammettere che nella sterilizzazione si formano sostanze dannose alla vegetazione. Invece Stutzer spiega il fenomeno ammettendo, che la paglia con l'aggiunta di mezzi antisettici conserva invariata la sua quantità

(1) Wagner, Landw. Vers-Stat., Bd. 48, p. 338.
(2) Dehérain, Ann. agron., 1898.
(3) Maercker, l. cit., 1896, p. 44 e 65.

di energia, mentre il concime di cavallo col calore s'idrolizza più facilmente diventando più adatto per i batteri.

Anche le differenze di azioni rinvenute da tutti gli esperimentatori fra il concime di cavallo, di bove e di pecora e che erano state spiegate con un contenuto maggiore o minore di germi vengono secondo Stutzer spiegate ammettendo, che nel canale intestinale della pecora le sostanze alimentari vengono maggiormente digerite ed utilizzate, che non nell'intestino del cavallo, sicchè il concime di pecora risulta più povero di quella energia necessaria per la denitrificazione.

Nonostante che questa teoria concili perfettamente i risultati delle ricerche di laboratorio e delle esperienze agrarie, in questi ultimi anni sono sorte altre vedute. Rudorf (1) ad esempio ha emesso un'altra teoria per cui la minore utilizzazione dell'Azoto viene collegato ad una azione della paglia e del concime affatto meccanica, che renderebbe il terreno troppo sciolto e poroso, sicchè la raccolta ne verrebbe pregiudicata. La spiegazione di Rudorf è stata infirmata da Krüger e Schneidewind (2) i quali dietro numerose esperienze hanno dimostrato che la maggiore scioltezza del terreno prodotta dalla concimazione con stallatico e paglia non ha nessuna influenza sulla raccolta: 1.° perchè questa diminuzione della raccolta può sempre essere evitata da maggiori quantità di nitrato — 2.° perchè per le leguminose non si ha nessuna diminuzione della raccolta in seguito a concimazione con stallatico — 3.° perchè con una concimazione con paglia ridotta in polvere, per la quale la proprietà meccanica del suolo non viene quasi affatto alterata si aveva una diminuzione della raccolta molto più considerevole che adoperando la paglia grezza — 4.° perchè con una concimazione con ogni altra sostanza alimentare che può servire di nutrimento agli organismi che decompongono il nitrato, sostanze, le quali non mutano punto le proprietà meccaniche del terreno, hanno luogo gli stessi fenomeni, che si osservano adoperando lo stallatico e la paglia.

Partendo da un altro punto di vista Pfeiffer e Lemmerman (3)

(1) Rudorf, Fuhling's landw. Zeitung, 1898, p. 56, 96, 128.
(2) Krüger e Schneidewind, Landw. Iahrbuch, 1899, p. 217.
(3) Lemmermann, Iena (H. Pohle) 1900.

giungono pure a ridurre l'importanza della denitrificazione nella grande pratica ad una proporzione minima.

In una serie di esperienze in vasi in cui prima della semina fu determinato l'Azoto della terra, del seme, del nitrato e del concime e dopo la raccolta l'Azoto residuo della terra e quello accumulato nel prodotto vegetale, instituendo così il bilancio completo dell'Azoto, gli autori giungono al risultato che solo l'otto per cento (gr. 0,167 su gr. 2,075) dell'Azoto è stato perduto sotto forma di Azoto elementare. La maggior parte dell'Azoto del concime rimane nel terreno senza essere utilizzato dalle piante per opera sopratutto di microrganismi diversi dai denitrificanti, i quali sono portati nel terreno col concime e nel terreno trovano le condizioni adattate per il loro sviluppo fissando nel loro protoplasma l'Azoto organico del concime e sottraendolo così alla vita vegetale a cui aprirebbero una concorrenza ben più temibile della denitrificazione.

Anche Godlewski e Ragoyski [1] sono entrati in questa direzione ed ammettono che la massima parte dell'Azoto impiegato nelle concimazioni esagerate resta nel suolo trasformato in combinazioni insolubili (ma però facilmente nitrificabili) e che solo una minima parte sfugge in forma di Azoto libero.

A noi sembra che da questi sperimentatori venga complicata, per non dire spostata, la questione. Le loro esperienze sono indirizzate a determinare se, portando nel terreno una quantità di concime di molto superiore a quella usata nella pratica agricola si abbia da parte delle piante una utilizzazione dell'Azoto proporzionale e da esse risulta, ciò che dagli agricoltori si sapeva già, cioè, che i limiti della fertilità non possono molto elevarsi per mezzo del concime, sia perchè con una concimazione esagerata si modificano profondamente le proprietà fisico-meccaniche del terreno, come pensa Rudorf, sia perchè, come ammettono Pfeiffer e Lemmerman, il terreno viene trasformato in un grande vivaio di microrganismi, che entrano in lotta con le piante immagazzinando l'Azoto del concime, sia come pensiamo noi, sulla scorta dei lavori di Winogradski e Omelianski, perchè elevando molto il tasso della sostanza organica in una terra viene ad essere ostacolata la nitrificazione. La denitrificazione non può essere chiamata in causa in

[1] Ragoyski e Godlewski, Anzeiger der Ak. d. Wess in Krakau, 1899.

queste ricerche sulla utilizzazione dell'Azoto complessivo del concime, perchè solo su i nitrati e su i nitriti si esercita l'azione dei batteri denitrificanti. Il punto di partenza della questione, che si è tanto dibattuta in questi primi anni è questo: quale è la causa della minore utilizzazione dell'Azoto da parte delle piante, quando si portino nel terreno contemporaneamente al nitrato di sodio, stallatico fresco o grandi quantità di stallatico? Ridotta in questi termini, la questione è secondo noi perfettamente risoluta nel senso che in tali circostanze interviene la denitrificazione del nitrato impiegato, perchè nel suolo coesistono tutte le condizioni necessarie per la produzione di questo fenomeno ossia germi, nitrato, sostanza organica assimilabile.

La dimostrazione diretta che in queste condizioni si abbia effettivamente la demolizione del nitrato e lo sviluppo dell'Azoto allo stato elementare è stata da noi tentata con la seguente esperienza.

In un boccione della capacità di 10 litri si sono introdotti quattro chili di terra e grammi 30 di nitrato di sodio. Il boccione, riempito d'acqua è innestato con colture di diversi batteri denitrificanti (250 cmc. di brodo in fermentazione) è stato chiuso con un tappo di gomma attraversato da un tubo a svolgimento che conduceva il gas da raccogliere in un cilindro di vetro ripieno di una soluzione di idrato-sodico, che pescava in una bacinella. Nel medesimo giorno incominciò lo sviluppo del gas ed ecco le quantità che furono raccolte.

22	Maggio	1899				Data dell'innesto			
5	Giugno	„	si	raccolsero	cmc.	711	a 0^0	e 760	mm.
24	„	„	„	„	„	717	„	„	„
9	Luglio	„	„	„	„	642	„	„	„
30	„	„	„	„	„	872	„	„	„
21	Agosto	„	„	„	„	719	„	„	„
12	Settembre	„	„	„	„	244	„	„	„
						cmc. 3905			

La quantità di Azoto contenuto nei grammi 30 di nitrato di sodio impiegato è di cmc. 3930.

La quantità di Azoto prodotto dalla denitrificazione dal 22 Maggio al 12 Settembre è di cmc. 3905.

L'esperienza fu condotta alla temperatura del laboratorio.

Il 22 Marzo 1900 fu ripetuta l'esperienza precedente pure alla temperatura del laboratorio. Furono impiegate le medesime quantità di nitrato di sodio e 250 cmc. di brodo in fermentazione per l'innesto: solo invece di 4 chili di terra ne furono adoperati 8 e quindi risultò aumentata la concentrazione del nitrato, che venne ad essere del 0,60 $^0/_0$, perchè occorsero solo 5 litri di liquido per colmare il boccione. Anche questa volta incominciò subito lo sviluppo del gas: però dopo alcune settimane incominciò a decrescere e in breve si arrestò del tutto. Sorpresi, rimovemmo il tappo che chiudeva il collo del boccione: si ebbe quasi un'esplosione e quasi un quinto del contenuto del boccione fu proiettato al di fuori.

La schiuma che portava con sè piccoli detriti vegetali della terra, aveva ermeticamente tappato l'orificio interno del tubo di svolgimento, sicchè l'Azoto sviluppato dalla fermentazione era rimasto nel boccione sotto una considerevole pressione.

I risultati di queste ricerche pongono fuori dubbio, che in presenza di sostanza organica assimilabile il nitrato di sodio è completamente ridotto ad Azoto libero. L'obiezione, che le condizioni delle nostre esperienze (terreno rinchiuso in un boccione) non sono quelle della campagna libera non ha valore, quando si rifletta, che l'attività dei denitrificanti si svolge tanto in condizioni aerobiche come in condizioni anaerobiche e che già a livello delle radici l'aria che filtra perde attraverso gli strati superiori del terreno quasi tutto il suo ossigeno e che specialmente dopo una pioggia possono realizzarsi nel suolo condizioni di anaerobiosi assoluta.

Lo sviluppo così completo di questa questione porta a questa conclusione pratica per l'agricoltura, che, cioè, l'agricoltore non deve contemporaneamente adoperare stallatico e nitrato di soda, ma aspettare prima di spargere il nitrato che lo stallatico abbia raggiunto nel terreno la sua maturazione completa, — conclusione non empirica, ma derivata dalla conoscenza di processi analizzati esattamente e rigorosamente connessi.

Lo studio della denitrificazione nel terreno agrario non deve però limitarsi a questi rapporti con la concimazione chimica fatta col nitrato di sodio, che viene dal Perù, ma deve essere esteso al nitrato, che continuamente si produce nel suolo per azione dei nitrificanti. Le considerazioni teoriche che Winogradski fa nel suo ultimo lavoro sulla nitrificazione pongono in luce una circostanza che sembra provvidenzialmente destinata a salvare dai denitrificanti il prezioso prodotto della nitrificazione. Perchè quest'ultimo processo si compia nel terreno è necessario che la materia organica che eventualmente vi può essere portata sia quanto è più possibile combusta dalle fermentazioni ossidative che si svolgono nel suolo. Il nitrato si forma nel suolo appunto quando la maturazione del letame è completa ossia appunto quando sono scomparse quelle sostanze capaci di dare ai denitrificanti l'energia necessaria per demolire il nitrato. Se l'agricoltore nel periodo in cui ferve la nitrificazione non viene incautamente ad aggiungere materia organica, il nitrato che man mano si forma può completamente essere utilizzato dalle piante.

Citiamo a questo proposito il passo seguente di Stutzer [1] in cui queste idee sono svolte dal punto agrario:

" Se il concime viene sotterrato in autunno e in primavera si " sparge il nitrato la permanenza del concime nel terreno per cin- " que o sei mesi ha prodotto tale decomposizione della sostanza " organica che in Aprile e in Maggio i batteri denitrificanti non " possono spiegare la loro attività. In questo caso non è neppure " da temere che venga distrutto in considerevole quantità quel " nitrato, che si forma nel suolo dalle sostanze azotate del con- " cime. Tale formazione del nitrato ha luogo, come si sa, per l'at- " tività di alcune specie microbiche. Ma queste sono sensibili di " fronte alle basse temperature, che si riscontrano nei terreni, dal- " l'autunno inoltrato fino alla primavera: quindi essi rimangono in " riposo e spiegano la loro attività soltanto quando in Aprile e " in Maggio il terreno diventa più caldo. Invece quei microrgani- " smi che producono la decomposizione degli Idrati di Carbonio " del concime possono rimanere attivi durante l'inverno, quando " non gela, poiche essi non sono molto sensibili verso il freddo,

[1] Stutzer, Mitteil. der landw. Inst. zu Breslau, 1899.

" così che la maturazione del concime, se nell'inverno non procede
" così rapida come nell'estate, purtuttavia non è interrotta, finchè
" il terreno non è gelato. Se dunque nell'autunno si porta nel ter-
" reno del concime mediocremente fresco la nitrificaziòne incomin-
" eia soltanto in primavera, quando la parte non azotata del leta-
" me è talmente decomposta che non può più fornire un nutrimento
" adatto pei denitrificanti. Noi non dobbiamo dunque temere que-
" sti microrganismi quando il concime venga portato nel terreno
" qualche mese prima della semina o quando esso sia stato lasciato
" maturare lungamente ed acconciamente nella concimaia. Il pe-
" ricolo della denitrificazione soltanto può comparire quando nella
" primavera si debba adoperare concime fresco e ricco di paglia
" per qualche coltivazione estiva. "

In questa ricostruzione geniale del movimento fermentativo che si compie nel suolo in rapporto all'anno agrario esistono purtroppo molte lacune non suffragate dall'esperienza. Se le condizioni fondamentali della nitrificazione e della denitrificazione sono scientificamente assodate, troppe incognite circondano ancora i processi della maturazione del concime e qnei fenomeni di ossidazione e condensazione che dànno origine alla formazione dell'humus. D'altra parte i limiti di sostanza organica che sono compatibili con la vita dei nitrificanti non sono ancora tanto bassi perchè i denitrificanti non possano dispiegare la loro attività. Non si riscontra forse mai nella pratica quello stato di mineralizzazione completa del suolo agrario il quale mentre costituisce l'optimum per la nitrificazione toglie in linea assoluta ogni sostrato all'attività denitrificante.

Le esperienze culturali che finoggi si sono instituite per ricercare se e in quali condizioni l'azoto nitrico venga svolto allo stato elementare sono state condotte sempre con nitrato di sodio o nitrato di potassio. Invece il nitrato che si trova ordinariamente nel terreno agrario, come risulta dagli studi di Schloesinge dalle analisi delle acque di drenaggio è il nitrato di calcio, in quanto l'acido nitrico che si forma nel processo di nitrificazione trova la calce quale base libera con cui combinarsi. Ora dai nostri studi sull' " azione riduttrice dei batteri denitrificanti " (1) emerge che il

(1) Ampola e Ulpiani, Sull'azione riduttrice dei batteri denitrificanti, Gazz Chim., t. XXIX, p. 1ª, 1899.

nitrato di calcio in paragone del nitrato di sodio oppone una molto maggiore resistenza di fronte ai microrganismi denitrificanti. In questo stesso lavoro sono state sviluppate le conclusioni teoriche che possono trarsi da tale differenza di comportamento e che stabiliscono una demarcazione fra le esperienze culturali finora praticate col nitrato di soda e le esperienze che noi pubblichiamo in questo lavoro fatte col nitrato di calcio.

Pubblichiamo per ora queste esperienze culturali, riserbandoci a render noto fra breve una serie di esperienze di laboratorio istituite per confermare questa differenza di comportamento fra i due nitrati.

Esperienze culturali.

Le esperienze culturali furono condotte nel campo esperimentale annesso alla Stazione Agraria e nel campo sperimentale di S. Alessio annesso alla R. Scuola pratica di Agricoltura diretta dall' Egregio Prof. Riccò al quale porgiamo i nostri migliori ringraziamenti per l'ospitalità concessaci.

Ogni lavoro è stato fatto sotto la nostra immediata sorveglianza o di quella del Signor Dottor Americo Lazzari che ci ha coadiuvato con molto zelo ed intelligenza.

Campo sperimentale di S. Alessio.

L'appezzamento fu diviso in 6 aiuole della estensione di mq. 100 ciascuna, della forma di rettangolo e circondate da piccoli stradelli.

Ad ognuna di esse è stato applicato il seguente concime:

1.ª Nitrato di calcio, e perfosfato minerale;
2.ª Nitrato di soda e perfosfato minerale;
3.ª Senza concime;
4.ª Nitrato di calcio e perfosfato minerale;
5.ª Nitrato di soda e perfosfato minerale;
6.ª Senza concime.

La quantità di concime applicato fu la seguente:

Perfosfato minerale in ragione di Kg. 45 di P_2O_5 solubile nel citrato ammonico per ettaro.

Nitrato sodico e nitrato di calcio in ragione di Kg. 30 di azoto per ettaro.

Il terreno non era stato concimato per molti anni.

Esso è di natura vulcanica ed ha dato all'analisi i seguenti risultati:

a) *Analisi meccanica.*

Scheletro > a 5 mm.	. . .	‰ =	12,05
„ > 3 „	. . . .	„ =	5,35
„ > 2 „	. . . .	„ =	12,40
„ > 1 „	. . . .	„ =	12,35
Residui organici	. . . . .	„ =	0,15
	Scheletro totale	‰ =	42,30

b) *Analisi chimica sommaria della terra fine.*

Umidità.	. . . . .	‰ =	94,80
Materia organica	. . . . .	„ =	74,90
Azoto	. . . . .	„ =	1,24
Anidride fosforica	. . . . .	„ =	0,96
Ossido di potassio	. . . . .	„ =	3,94
Ossido di calcio	. . . . .	„ =	9,17

c) *Analisi fisico-chimica.*

Materie umiche	. . . . .	‰ =	0,58
Sabbie totali	. . . . .	„ =	805,52
Sabbie silicee.	. . . . .	„ =	789,50
Argilla	. . . . .	„ =	87,52
Calcare argilliforme	. . . .	„ =	0,36
Calcare sabbioso.	. . . . .	„ =	16,02
Calcare complessivo	. . . .	„ =	16,38

La semina fu eseguita alla volata con grano Petanielle noire il giorno 20 novembre, in ragione di Kg. 125 per ettaro.

Il seme si coprì con la zappetta.

I concimi furono sparsi parte in semina e parte in copertura.

In semina si somministrò l'intiera quantità di perfosfato minerale.

Il 24 febbraio si diede $^1/_3$ della quantità di nitrato stabilita e si fece terra nera; il 18 aprile ne fu dato un altro terzo e fu zappettato nuovamente per il poco sviluppo preso dal frumento ed il 14 maggio fu somministrato l'ultimo terzo di nitrato con terreno umido.

La mietitura ebbe luogo a mano il 28 giugno all'ordinaria altezza qui in uso, cioè di cm. 20.

I covoni di ogni aiuola furono saldamente legati fra loro con cordicella ed apposto ad ogni fascio un numero corrispondente all'aiuola.

La trebbiatura fu fatta con una piccola trebbiatrice a mano.

Per ciascuna aiuola fu pesato l'intiero prodotto e poscia si prese il peso ed il volume del grano; per differenza si ebbe il peso della paglia e delle loppe.

La stagione fu molto umida.

I prodotti ottenuti sono quali risultano dalla tabella seguente:

N. dell'aiuola	concimazione	Peso di un Ett.	Peso complessivo		Peso granella		Peso paglia		Peso loppa		Produzione per ettaro Quintali		
			aiuola	medio	aiuola	medio	aiuola	medio	aiuola	medio	granella	paglia	loppe
3	senza concime	74,000	20,100	18,550	8,200	6,900	8,800	10,100	3,100	2,250	6,90	10,10	2,25
6			17,000		5,600		11,400		1,400				
2	nitrato sodico	74,100	25,000	26,050	9,950	9,975	13,500	14,600	1,550	1,925	9,97	14,60	1,92
5			27,100		10,000		15,700		2,300				
1	nitrato di calcio	75,000	32,200	30,700	12,700	11,900	18,600	17,150	1,600	2,000	11,90	17,15	2,00
4			29,200		11,100		15,700		2,400				

In rapporto all'azoto.

Azoto somministrato per Ettaro Cg. 30.

N.° dell'aiuola	concimazione	Azoto asportato per % di sostanza secca in gr.			Azoto asportato per Ettaro in Cg.			
		granella	paglia	loppe	granella	paglia	loppe	Totale
3 - 6	senza concime	2,185	0,541	0,469	13,34	4,93	0,98	19,25
2 - 5	nitrato sodico	2,361	0,595	0,595	20,84	7,81	1,77	30,42
1 - 4	nitrato di calcio	2,488	0,556	0,621	26,18	8,58	1,15	35,91

Campo sperimentale della R.ª Stazione Agraria di Roma.

Queste esperienze furono fatte con grano primaverile (Saragolletta marzatica) e con grano autunnale (Petanielle noire e Barbu à gros grains) in un terreno di riporto e che era stato molto concimato per essere stato coltivato ad orto.

Esso infatti ha dato all'analisi i seguenti risultati:

a) *Analisi meccanica.*

Scheletro > a 5 mm. . . .	‰	=	207,35
„ > 3 „	„	=	12,64
„ > 2 „	„	=	24,49
„ > 1 „	„	=	13,35
Residui organici			traccie
Scheletro totale	‰	=	257,83

b) *Analisi fisico-chimica.*

Materie umiche	‰	=	0,77
Sabbie totali	„	=	781,82
Sabbie silicee.	„	=	609,09
Argilla	„	=	12,08
Calcare argilliforme	„	=	3,32
Calcare sabbioso	„	=	172,73
Calcare complessivo	„	=	176,05

c) *Analisi chimica sommaria della terra fine.*

Umidità.	‰	=	178,00
Materia organica	„	=	90,10
Azoto	„	=	1,79
Anidride fosforica	„	=	8,49
Ossido di potassio	„	=	14,26
Ossido di calcio	„	=	98,59

SARAGOLLETTA MARZATICA.

L'appezzamento fu diviso in numero 9 aiuole di mq. 60 ciascuna ed ebbero riguardo alla concimazione i numeri seguenti:

1.ª P_2O_5 e $NaNO_3$
2.ª P_2O_5 e $Ca(NO_3)_2$
3.ª Senza concime.

4.ª P_2O_5 e $NaNO_3$
5.ª P_2O_5 e $Ca(NO_3)_2$
6.ª Senza concime.

7.ª P_2O_5 e $NaNO_3$
8.ª P_2O_5 e $Ca(NO_3)_2$
9.ª Senza concime.

La semina ebbe luogo alla volata il 26 e 27 febbraio in ragione di Kg. 125 per ettaro e la somministrazione dei concimi si fece in semina e copertura con le stesse norme citate per il campo di S. Alessio.

Il seme si coprì con la zappa.

Il 18 aprile fu fatta terra nera e il 7 maggio si fece una mondatura per estirpare le piante più infeste.

La mietitura si fece il 2 luglio con le stesse precauzioni indicate per il campo di S. Alessio.

Anche la trebbiatura fu fatta nelle identiche condizioni.

I prodotti ottenuti sono riportati nella seguente tabella:

N.° dell'aiuola	concimazione	Peso di un El. Cg.	Peso complessivo		Peso granella		Peso paglia		Peso loppe		Produzione per ettaro in Quintali		
			aiuola	medio	aiuola	medio	aiuola	medio	aiuola	medio	granella	paglia	loppe
3	senza concime	75,700	38,200	35,930	11,400	10,280	23,600	22,010	3,200	3,640	17,130	36,000	6,060
6			34,300		9,720		20,750		3,830				
9			35,300		9,720		21,690		3,890				
1	nitrato sodico	75,600	44,000	39,500	11,800	10,950	27,640	24,210	4,560	4,330	18,250	40,350	7,210
4			33,500		9,400		20,800		3,300				
7			41,000		11,660		24,200		5,140				
2	nitrato di calcio	74,800	43,000	42,160	12,430	11,710	25,450	25,950	5,120	4,440	19,500	43,250	7,400
5			40,500		11,900		24,100		4,500				
8			42,900		10,800		28,300		3,750				

Petanielle noire e Barbu à gros grains.

L'appezzamento fu diviso in otto aiuole nell'ordine seguente:

1.ª e 2.ª	$P_2O_5 - NaNO_3$	Petanielle noire
3.ª e 4.ª	$P_2O_5 - Ca(NO_3)_2$	
5.ª e 6.ª	$P_2O_5 - NaNO_3$	Barbu à gros grains
7.ª e 8.ª	$P_2O_5 - Ca(NO_3)_2$	

La semina ebbe luogo alla volata nei primi di novembre nella stessa quantità di Kg. 125 per ettaro.

Il perfosfato minerale fu dato all'atto della semina, mentre i nitrati di sodio e di calcio, furono dati in copertura il 14 febbraio, il 2 aprile e il 14 maggio.

La mietitura e trebbiatura furono eseguite con le stesse precauzioni delle precedenti esperienze.

Superficie dell'aiuola mq.	concimazione	Peso complessivo		Peso loppe e grano		Peso granella		Peso paglia		Peso loppe		Produzione per ettaro Quintali		
		aiuola	medio	aiuola	medio	aiuola	medio	aiuola	medio	aiuola	medio	granella	paglia	loppe
						PETANIELLE NOIRE								
25	nitrato sodico	22,500	21,620	7,400	7,775	5,100	6,095	15,100	13,845	2,300	1,680	24,38	55,38	6,72
		20,740		8,150		7,090		12,590		1,060				
25	nitrato di calcio	20,200	19,925	7,950	7,500	6,500	6,285	12,250	12,425	1,450	1,215	25,14	49,70	4,85
		19,650		7,050		6,070		12,600		0,980				
						BARBU À GROS GRAINS								
25	nitrato sodico	22,100	24,400	7,600	8,175	6,683	6,916	14,500	16,225	0,917	1,258	27,66	64,90	5,03
		26,700		8,750		7,150		17,950		1,600				
25	nitrato di calcio	28,075	26,887	8,700	9,250	7,870	7,835	19,375	17,637	0,830	1,415	31,34	70,55	5,66
		25,700		9,800		7,800		15,900		2,000				

Barbabietole.

Con le barbabietole furono fatte due serie di esperienze colturali, ma in un terreno dove prima era stata dell' erba medica e l'altra dove era stata della veccia.

La varietà coltivata fu la Vilmorin migliorata, ritirata dalla Casa Ingegnoli di Milano.

Prima della semina fu dato l'acido fosforico sotto forma di perfosfato minerale ed in ragione di kg. 60 di anidride fosforica per ettaro.

Rullato il terreno, asciutto per tramontana, fu fatta la semina il 3 marzo, tenendo le file alla distanza di em. 40 l'una dall'altra e le piante di cm. 30 fra loro.

Il 20 marzo fu data la prima quantità di nitrato.

Dal 10 al 15 aprile fu fatta una leggiera sarchiatura.

Il 7 maggio con terreno umido fu data la seconda quantità di nitrato, l' 11 giugno la terza e furono rincalzate.

Esperienze su erba medica.

L' appezzamento di terreno ricco in sostanze fertilizzanti per essere stato prima adibito ad orto e poi ad erba medica, come risulta dall' analisi, fu diviso in N. 6 aiuole di mq. 60 circa ciascuna e separate mediante piccoli stradelli.

a) *Analisi meccanica.*

Scheletro > 5 mm.	‰	=	221,36
„ > 3 „	„	=	11,75
„ > 2 „	„	=	10,00
„ > 1 „	„	=	17,02
Residui organici	„	=	0,03
Scheletro totale	‰	=	260,16

b) *Analisi fisico-chimica.*

Materie umiche	$^0/_{00}$	=	2,54
Sabbie silicee.	„	=	658,06
Sabbie calcari.	„	=	186,00
Sabbie totali	„	=	844,06
Argilla	„	=	10,00
Calcare argilliforme.	„	=	2,86
Terra argilliforme	„	=	12,86

c) *Analisi chimica sommaria.*

Umidità.	$^0/_{00}$	=	123,90
Materia organica	„	=	82,50
Azoto	„	=	1,81
Anidride fosforica	„	=	6,33
Ossido di potassio	„	=	14,13
Ossido di calcio.	„	=	105,77

In tre aiuole (4, 5, 6) la coltivazione fu fatta a terreno asciutto, mentre le altre tre (I, II, III) furono irrigate abbondantemente settimana per settimana.

Il raccolto fu fatto il 14 e il 15 pesando le foglie e le radici e queste scollettate.

Esperienze su medioa.

Concimazione	N.° dell'aiuola	Superficie	Produzione per aiuola in cg.			Prod. p. Ettaro in q.li		Peso medio di una radice cg.	Densità delle radici	Zucchero nella polpa %	Zucchero nel succo %	Ceneri del succo ‰	Ceneri della polpa	Quoziente di purezza %	Densità del succo
			foglie	radici lorde da colletto	radici nette da colletto	foglie	radici nette								
Irrigate															
Senza concime .	II	59	25,900	202,900	180,910	43,90	306,60	0,568	0,966	8,40	9,25	10,10	6,203	73,70	1,050
Nitrato sodico. .	III	59	18,300	206,200	183,700	31,00	311,35	0,464	0,963	8,25	9,72	9,42	7,612	72,73	1,052
Nitrato di calcio.	I	59	24,400	277,100	244,230	41,35	413,95	0,853	0,942	8,00	9,72	9,52	8,430	66,21	1,051
Non irrigate															
Senza concime .	5	57	13,100	229,200	210,130	23,00	368,65	0,478	1,008	9,20	10,72	9,83	6,680	68,27	1,048
Nitrato sodico. .	6	57	16,600	200,200	178,900	29,12	313,86	0,600	0,956	6,88	9,13	9,20	6,845	58,63	1,048
Nitrato di calcio.	4	57	12,100	242,800	222,900	21,22	391,05	0,567	1,065	8,50	10,77	8,47	6,128	86,92	1,055

Questo terreno anch'esso ricco in sostanze fertilizzanti era stato adibito prima ad orto e poi a veccia.

All'analisi diede i seguenti risultati:

IN RAPPORTO ALL'AZOTO

dopo medica

Concimazione	Azoto asportato dalle radici Cg.	Azoto asportato dalle foglie Cg.	Azoto totale asportato per aiuola Cg.	Azoto totale asportato per ettaro Cg.	Azoto somministrato per aiuola Cg.	Azoto somministrato per ettaro Cg.
Irrigate						
Senza concime	0,3475	0,1581	0,5056	84,286	—	—
Nitrato di soda	0,3978	0,1400	0,5378	89,633	0,180	30,00
Nitrato di calcio	0,5682	0,1439	0,7121	118,666	0,180	30,00
Non irrigate						
Senza concime	0,3324	0,0891	0,4215	70,250	—	—
Nitrato di soda	0,3574	0,1273	0,4857	80,950	0,180	30,00
Nitrato di calcio	0,4913	0,0599	0,5512	91,875	0,180	30,00

a) *Analisi meccanica.*

Scheletro > 5 mm.	‰	=	262,65
„ > 3 „	„	=	21,21
„ > 2 „	„	=	25,42
„ > 1 „	„	=	11,27
Residui organici	„	=	0,10
Scheletro totale	‰	=	320,65

b) *Analisi fisico-chimica.*

Materie umiche	‰	=	1,50
Sabbie complessive	„	=	783,82
Sabbie silicee	„	=	578,44
Argilla	„	=	10,72
Calcare argilliforme.	„	=	2,82
Calcare sabbioso.	„	=	205,38
Calcare complessivo	„	=	208,20

c) *Analisi chimica sommaria.*

Umidità.	‰	=	178,90
Materia organica	„	=	97,90
Azoto	„	=	2,31
Anidride fosforica	„	=	8,22
Ossido di potassio	„	=	14,67
Ossido di calcio	„	=	116,59

L'appezzamento fu diviso in 12 aiuole di mq. 30 ciascuna, seguendo le stesse regole per quelle coltivate su erba medica e facendo la semina, la coltura ed il raccolto nelle stesse epoche.

N. 6 aiuole vennero irrigate abbondantemente settimana per settimana.

Kentucky.	Virginia.
1° gruppo — Senza concime.	4° gruppo — Senza concime.
2° „ — Anidride fosforica e nitrato sodico.	5° „ — Anidride fosforica e nitrato sodico.
3° „ — Anidride fosforica e nitrato di calcio.	6° „ — Anidride fosforica e nitrato di calcio.

Ad ogni vaso prima della piantagione furono dati gr. 6 di perfosfato minerale del titolo di 13, 85 di auidride fosforica solubile nel citrato ammonico, calcolando di dare Cg. 57,17 per ettaro.

I nitrati di soda e di calcio furono somministrati in dodici volte in soluzioni diluite, dal 7 luglio al 29 agosto, dando 0,040 di azoto per volta ed in modo di darne Cg. 45 per ettaro.

Le piante ebbero sviluppo regolare però a causa della ristrettezza del vaso (dm^3 36) bisognò innaffiarli ogni giorno e spesso anche due volte.

Nei primi di agosto si fece la cimatura lasciando 10 foglie per ciascuna pianta.

Il 10 settembre si raccolsero le foglie del Kentucky ed il 12 quelle del Virginia.

Virginia

Concimazione	Peso di 100 foglie raccolte Cg.	Dimensione media di 10 foglie m.	Peso in Cg. di 10 foglie	Peso in Cg. del lembo di 10 foglie	Peso in Cg. delle costole di 10 foglie	Ceneri grezze % di sostanza secca	Nicotina % di sostanza secca
Senza concime.	3,22	0,477 × 0,221	0,345	0,222	0,123	15,782	1,331
Nitrato di soda.	3,80	0,505 × 0,252	0,415	0,258	0,157	17,070	1,808
Nitrato di calcio	3,65	0,495 × 0,250	0,377	0,249	0,128	16,205	1,326

In rapporto all'azoto

Concimazione	Peso di 100 foglie raccolte Cg.	Umidità %	Azoto % di sostanza verde gr.	Azoto asportato gr.	Azoto somministrato gr.
Senza concime	3,22	75,37	0,335	10,787	4,80
Nitrato di soda	3,80	80,70	0,278	10,564	4,80
Nitrato di calcio	3,65	79,97	0,264	9,636	4,80

Kentucky

Concimazione	Peso di 100 foglie raccolte Cg.	Dimensione media di 10 foglie m.	Peso in Cg. di 10 foglie	Peso in Cg. del lembo di 10 foglie	Peso in Cg. delle costole di 10 foglie	Ceneri grezze % di sostanza secca	Nicotina % di sostanza secca
Senza concime .	3,131	0,452×0,215	0,295	0,185	0,110	15,680	1,54
Nitrato di soda .	4,00	0,475×0,234	0,370	0,232	0,138	18,868	2,054
Nitrato di calcio.	4,09	0,522×0,411	0,411	0,253	0,158	15,81	1,523

In rapporto all'azoto

Concimazione	Peso di 100 foglie raccolte Cg.	Umidità %	Azoto % di sostanza verde gr.	Azoto asportato gr.	Azoto somministrato gr.
Senza concime .	3,131	79,88	0,270	8,454	4,80
Nitrato di soda .	4,000	88,85	0,155	6,200	4,80
Nitrato di calcio.	4,09	80,76	0,239	9,775	4,80

Gerani

Per i gerani si è fatta una coltivazione per seme in vasi, prendendo i quattro tipi classici di terreno, cioè: argilloso, sabbioso, calcare, e umifero.

La varietà impiegata fu la Pelargonium Zonale (Königin Olga) proveniente dalla Casa Haage e Schmidt di Erfurt.

L'azoto sia del nitrato di calcio come per il nitrato di soda fu dato dal 4 luglio al 29 agosto, in dodici volte, in soluzioni diluite, in modo da darne ogni volta gr. 0,019, calcolando Cg. 45 per ettaro.

Contrariamente alle previsioni fatte le piantine crebbero stentatamente e senza differenze marcate. Ad ogni modo però abbiamo potuto constatare che nel terreno umifero si sviluppano molto bene e che degli altri tre tipi di terreno, preferiscono l'argilloso al calcare e sabbioso.

Conclusioni.

Astraendo dai risultati ottenuti per le culture in vasi, le quali ci sono servite piuttosto come orientazione per future esperienze in campagna libera, e tenendo appunto conto soltanto delle esperienze in campagna libera eseguite col grano e colla barbabietola noi possiamo così riassumere i risultati ottenuti:

1.° Le concimazioni con nitrato di calcio hanno dato un prodotto maggiore che non le concimazioni con nitrato di sodio.

2.° I risultati sono stati più spiccati al Campo di S. Alessio dove le coltivazioni sono state fatte su di un terreno esaurito, ma sono stati anche evidenti al Campo della Stazione Agraria dove la coltivazione è stata fatta su di un terreno molto ricco per sè stesso in sostanze fertilizzanti.

3.° L'unica eccezione è data dalla coltivazione di barbabietola fatta con continue irrigazioni, su campo precedentemente coltivato a veccia. Notiamo soltanto, che questo campo presentava il più alto contenuto di azoto (2,31 $^0/_{00}$) circostanza, che unita alla pratica delle irrigazioni così favorevoli allo sviluppo della barbabietola, ha dato un rendimento elevatissimo anche nelle parcelle senza concimazione chimica, sicchè l'effetto di questa concimazione non risulta evidente e quindi nemmeno il valore differenziale fra l'azione del nitrato di sodio e del nitrato di calcio può per queste parcelle essere giudicata.

4.° Non intendiamo dare alcun valore definitivo a questi resultati e ripeteremo le esperienze per un certo numero di anni facendo variare il suolo, il modo e l'epoca dell'applicazione del concime; e già quest'anno abbiamo iniziati i lavori per dette esperienze con l'aiuto del Dottor Cesare Boschi direttore della Cattedra ambulante di agricoltura di Poggio Mirteto.

Intanto notiamo, che quest'anno la quantità di pioggia caduta supera di molto la media annuale e senza poter prevedere quale

influenza la quantità di pioggia possa avere esercitato sui resultati da noi ottenuti in questo anno e riserbandoci la determinazione di questa influenza per gli anni avvenire, diamo i seguenti dati gentilmente fornitici dall'Ufficio Centrale di Meteorologia.

Media annuale della pioggia caduta in Roma dedotta da una serie di osservazioni anni 1825-1898 dal 1° Ottobre al 30 Settembre = mm. 785,7.

Quantità di pioggia caduta in Roma dal 1° Ottobre 1899 al 30 Settembre 1900 = mm. 1169,6.

Ottobre 1899	Novembre 1899	Dicembre 1899	Gennaio 1900	Febbraio 1900	Marzo 1900	Aprile 1900	Maggio 1900	Giugno 1900	Luglio 1900	Agosto 1900	Settembre 1900	Somma nel periodo
206,0	52,3	110,9	115,7	101,8	122,2	91,9	110,0	56,0	44,9	74,2	82,7	1169,6

5.° Come conclusione generale del nostro lavoro noi ci crediamo autorizzati a ritenere, che la questione della denitrificazione nel suolo agrario vada divisa in due campi distinti, in quanto cioè questa fermentazione è in rapporto colla concimazione chimica fatta col nitrato di sodio e in quanto è in rapporto col nitrato di calcio, prodotto terminale della nitrificazione.

Per la prima parte del problema, la nostra esperienza di laboratorio con cui abbiamo potuto raccogliere dalla terra allo stato libero tutto l'azoto dato come nitrato in condizioni definite e realizzabili, dimostra, come la minore utilizzazione dell'azoto da parte delle piante osservate da tutti gli sperimentatori, quando il nitrato di soda venga dato insieme a stallatico fresco, debba essere messa in rapporto colla denitrificazione.

Per evitare la perdita del nitrato di soda l'agricoltore deve adunque spargere il nitrato quando ha ragione di ritenere, che lo stallatico abbia avuto il tempo di maturarsi completamente.

Per la seconda parte del problema, noi abbiamo trovato che il

nitrato di calcio è miglior concime del nitrato di sodio e che il nitrato di calcio oppone in paragone del nitrato di sodio una molto maggior resistenza di fronte ai microrganismi denitrificanti.

Noi crediamo che fra i due fatti vi sia uno stretto rapporto di dipendenza e che quindi, nell'ordine naturale delle cose, i nitrificanti possano svolgere, senza temibili concorrenze microbiche, la loro attività a beneficio delle piante.

Ricerche su nuovi materiali esplosivi e detonanti;

nota V^a di UGO ALVISI:

(Giunta il 23 ottobre 1900)

Mi occupo in questa nota di *definire il comportamento degli esplosivi e detonanti a base di perclorato d'ammonio partendo dalle indicazioni che ci può dare il calcolo.*

Secondo il Berthelot nello studiare gli esplosivi dobbiamo tener di mira due dati differenti:

1.° *La pressione*, che dipende principalmente dalla natura de' gas formatisi nell'esplosione, dal loro volume e dalla loro temperatura.

2.° *Il lavoro*, che dipende principalmente dal calore sviluppatosi.

Ora se consideriamo a mo' d'esempio il fulminato di mercurio noi vediamo che la sua energia potenziale è molto minore di quella della nitroglicerina, non solo ma con certezza il volume dei gas svoltisi nella detonazione è anche minore di quello dato dalla nitroglicerina. Con tutto ciò è noto che il fulminato di mercurio è tra i materiali detonanti in uso specificamente il più dirompente anzi è per questa sua pecularietà che lo si adopera nei detonatori. Questo fenomeno, che non ci sembra contemplato nelle due condizioni statiche generali poste dal Berthelot, dipende da un'azione dinamica, cioè dalla *velocita* dell'azione.

Un detonatore al fulminato, semplicemente appoggiato all'aperto su di una lastra metallica, può nettamente traforarla senza sollevare nemmeno un foglio di carta sovrapposto al detonatore. L'azione è istantanea e tutta locale e si dice appunto che per la rapidità della reazione i gas svoltisi non avendo tempo sufficiente a dilatarsi allontanando la colonna d'aria, si ottenga come un *choc*, un colpo di martello sul materiale sottostante. Mi pare che si potrebbe paragonare questo fenomeno a quello che accade nella rottura d'una corda cui sia affidato un peso. In meccanica si dimostra che le sollecitazioni interne riescono doppie nel caso che la forza sia applicata istantaneamente che nel caso in cui questi cresca con continuità dal 0 al massimo. Supponiamo di avere una corda capace di reggere un peso di 10 Kg. Io viceversa posso facilmente strapparla con un peso di 5 Kg. soltanto se glielo applico bruscamente. E importa notare che, se la corda si strappa sotto un peso applicato lentamente, la si strappa nel punto più debole che può essere anche il punto superiore cui è fissata ; invece strappandosi sotto un peso violentemente applicato, la si strappa vicino al peso stesso, appunto perchè per l' istantaneità dell' azione essa azione, data l' inerzia delle masse materiali, non ha tempo di propagarsi.

Mi sono occupato di calcolare l' energia potenziale e il volume de' gas degli esplosivi a base di perclorato d'ammonio. I risultati di questo calcolo non sono naturalmente esatti intervenendovi, come è noto, cause di errore. Però come andamento generale possono dare delle preziose indicazioni in specie per i diversi dosamenti da adottarsi e, in confronto con altri esplosivi, definiscono abbastanza bene la natura di quello che si vuole studiare. In quanto alla temperatura e ai fenomeni di dissociazione nel momento dell'esplosione e in quanto alla velocità di reazione il calcolo non ci può dare che risultati molto lontani dal vero, perciò non me ne sono occupato, per quanto qualche formola empirica proposta sembri dare de' buoni risultati.

In quanto all'energia potenziale, che è espressa da Q (quantità di calore, misurato in calorie, svoltosi nell'esplosione) $\times$ E equivalente meccanico del calore 425 a 436, importami notare che la espressi in dinamodi (tonnellate metri), che mi servii dei dati termochimici noti e che le calorie furono considerate a pressione costante cioè come se l'esplosione fosse avvenuta liberamente all'a-

ria. Per chi volesse considerare l'energia potenziale a volume costante cioè in vasi chiusi esistono appunto delle formole che permettono facilmente il calcolo in proposito. Naturalmente a volume costante gli effetti saranno maggiori.

Per quel che riguarda poi tanto l'energia potenziale quanto il volume de' gas ho portato esempî i più semplici possibili e i cui dosamenti non sempre rispondono a quelli da me trovati più vantaggiosi nella pratica e ciò per non complicare il problema.

Il lavoro si divide in 2 parti:

1.° Esame del comportamento pel perclorato d'ammonio in miscela con combustibili di fronte ad altri sali ossidanti. In questo caso io ho supposto delle miscele ipotetiche di sale ossidante con idrogeno. Questo sistema ho trovato molto comodo per apprezzare subito l'effetto che potrà dare il sale ossidante in reazione.

2.° Esame del comportamento de' principali esplosivi a base di perclorato d'ammonio in confronto con altri esplosivi in uso.

Parte prima

1.° $2KNO^3 + 5H^2 = K^2O + N^2 + 5H^2O$

Calorie prodotte dalla formazione di $5H^2O = 5 \times 58,2 =$ 291
" " " " " $K^2O =$ 97,2

388,2

Calorie assorbite dalla formazione di $2KNO^3 = 2 + 118,7 =$ 237,4

Calorie prodotte dalla combustione della miscela = 150,8

QE = 150,8 × 425 a 150,8 × 436 = 64090,0 a 65748,8 chilogrammetri.

Peso del sistema $2KNO^3 + 5H^2 = 212$ (unità chimiche).

Quindi:

$$\frac{212}{64090} = \frac{1000}{X} \text{ a } \frac{212}{65748,8} = \frac{1000}{X'}; \quad X = 302311 \quad X' = 310135$$

Energia potenziale = *302,311* a *310,135* dinamodi.

2.° $NH^4NO^3 + H^2 = N^2 + 3H^2O$

Calorie prodotte dalla formazione di $3H^2O = 3 \times 58,2 =$ 174,6
Calorie assorbite dalla formazione di NH^4NO^3 = 87,9

Calorie prodotte dalla combustione della miscela = 86,7
QE = 86,7 × 425 a 86,7 × 436 = 36847,5 a 37801,2 chilogrammetri.

Peso del sistema $NH^4NO^3 + H^2 = 82$ (unità chimiche). Quindi:

$$\frac{82}{36847,5} = \frac{1000}{X} \text{ a } \frac{82}{37801,2} = \frac{1000}{X'}; \quad X = 449359 \quad X' = 460990$$

Energia potenziale = *449,359* a *460,990* dinamodi.

3.° $KClO^3 + 3H^2 = KCl + 3H^2O$

Calorie prodotte dalla formazione di $3H^2O = 3 \times 58,2 =$ 174,6
" " " " " KCl = 105

279,6
Calorie assorbite dalla formazione di $KClO^3$ = 94,6

Calorie prodotte dalla combustione della miscela = 185,0
QE = 185 × 425 a 185 × 436 = 78625 a 80660 chilogrammetri.

Peso del sistema $KClO^3 + 3H^2 = 128,5$ (unità chimiche). Quindi:

$$\frac{128,5}{78625} = \frac{1000}{X} \text{ a } \frac{128,5}{80660} = \frac{1000}{X'}; \quad X = 611867 \quad X' = 627704$$

Energia potenziale = *611,867* a *627,704* dinamodi.

Le calorie di formazione del $KClO^3$ furono naturalmente contemplate come se il sale si formasse dagli elementi ($K + Cl + 3\,O$). Se il sale si considerasse formato da $KCl + 3\,O$ (-11 cal.) l'energia potenziale della miscela su descritta risulterebbe ancora maggiore.

4.° $$KClO^4 + 4H^2 = KCl + 4H^2O$$

Calorie prodotte dalla formazione di $4H^2O = (4 + 58,2)$	=	232,8
„ „ „ „ „ KCl	=	105
		337,8
Calorie assorbite dalla formazione di $KClO^4$	=	112,5
Calorie prodotte dalla combustione della miscela	=	225,3

QE = 225,3 × 425 a 225,3 × 436 = 95752,5 a 98230,8 chilogrammetri.

Peso del sistema $KClO^4 + 4H^2 = 146,5$ (unità chimiche). Quindi:

$$\frac{146,5}{95752,5} + \frac{1000}{X} \text{ a } \frac{146,5}{98230,8} = \frac{1000}{X'}; \quad X = 653607 \quad X' = 670517$$

Energia potenziale = *653,607* a *670,517* dinamodi.

Se si considerassero le calorie del $KClO^4$ come formato da $KCl + 2\,O^2$ (7,5 cal.) l'energia potenziale della miscela risulterebbe maggiore.

5.° $$NH^4ClO^4 + 2H^2 = N + Cl + 4H^2O$$

Calorie prodotte dalla formazione di $4H^2O = 4 \times 58,2$	=	232,8
Calorie assorbite dalla formazione di NH^4ClO^4	=	79,7
Calorie prodotte dalla combustione della miscela	=	153,1

QE = 153,1 × 425 a 153,1 × 436 = 65067,5 a 66751,6 chilogrammetri.

Peso del sistema $NH^4ClO^4 + 2H^2 = 121,5$ (unità chimiche). Quindi:

$$\frac{121,5}{65067,5} = \frac{1000}{X} \text{ a } \frac{121,5}{66751,6} = \frac{1000}{X'} ; \quad X = 535,534 \quad X' = 549,395$$

Energia potenziale = *535,534* a *549,395* dinamodi.

Risulterebbe da questi esempî che, eccettuati il clorato e perclorato di potassio la cui miscela esplosiva con l'idrogeno ha una energia potenziale paragonabile a quella della nitroglicerina (684 dinamodi), il perclorato d'ammonio sarebbe tra i sali ossidanti quello che possiede l'energia potenziale più alta.

In quanto però alla *pressione* sviluppata dall'esplosione le cose, per quel che riguarda le miscele a clorato e perclorato di potassio, vanno ben diversamente.

La miscela a base di perclorato d'ammonio si risolve *tutta* nel momento dell'esplosione in prodotti gassosi, sviluppando così una grande pressione che non può essere raggiunta dalle miscele a base di clorato e perclorato potassio.

Tutto ciò ci dà un'idea abbastanza chiara del comportamento del perclorato d'ammonio ne' materiali esplosivi di fronte ad altri sali ossidanti. Le miscele a base di perclorato d'ammonio superano in effetto alcune miscele a base di altri sali ossidanti per *l'energia potenziale* che posseggono, altre per la *pressione* che sviluppano, tutte per le due condizioni riunite insieme in alto grado. I risultati pratici infatti confermano pienamente questo modo di vedere. Le polveri a clorato di potassio, zolfo e carbone e a perclorato di potassio, zolfo e carbone hanno una forza propulsiva (misurata al pendolo balistico) inferiore a quella che dà la polvere a perclorato d'ammonio zolfo e carbone. Molto grossolanamente possiamo rappresentare le forze propulsive per le seguenti polveri nere così:

Polvere nera ordinaria	1
„ „ al clorato di potassio circa .	2
„ „ „ perclorato di potassio circa	2,4

Con le polveri al perclorato d'ammonio zolfo e carbone io ho raggiunto la forza che si può esprimere di fronte alle precedenti con la cifra 3.

In quanto poi alle prove ne' cilindri di piombo accennai, già nella mia 1.ª nota su' nuovi esplosivi che la miscela a perclorato d'ammonio e carbone aveva dato un effetto tre volte circa maggiore di quello dato dalla miscela a carbone e clorato di potassio.

Da quanto sopra si desume che tra i sali ossidanti forse soltanto il clorato d'ammonio potrebbe superare nelle miscele esplosive gli effetti dati dal perclorato d'ammonio se esso clorato fosse stabile e maneggiabile e le miscele con esso formate potessero essere sicure.

Parte seconda

Esaminiamo ora l'*energia potenziale* e il *volume de' gas dopo esplosione* de' principali materiali esplosivi e detonanti a base di perclorato d'ammonio.

1.° Acido picrico e perclorato d'ammonio

$$4[C^6H^3N^3O^7] + 13NH^4ClO^4 = 24CO^2 + 32H^2O + 25N + 13Cl$$

Calorie prodotte dalla formazione di $24CO^2 = 24 \times 94$	=	2256
" " " " " $32H^2O = 32 \times 58,2$	=	1862,4
		4118,4
Cal. assorbite dalla form. di $4(C^6H^3N^3O^7) = 4 \times 49,1$	=	196,4
" " " " " $13(NH^4ClO^4) = 13 \times 79,7$	=	1232,5
		4118,4
		1232,5
Calorie prodotte dalla combustione della miscela	=	2885,9

QE = 2885,9 × 425 a 2885,9 × 436 = 1226507,5 a 1258252,4 chilogrammetri.

Peso del sistema $4(C^6H^3N^3O^7) + 13(NH^4ClO^4) = 2443,5$ (unità chimiche). Quindi:

$$\frac{2443,5}{1226507,5} = \frac{1000}{X} \text{ a } \frac{2443,5}{1258252,4} = \frac{1000}{X'}; \quad X = 501947 \quad X' = 514938$$

Energia potenziale = *501,947* a *514,938* dinamodi.

Numero delle molecole gassose ottenute dalla reazione su descritta:

$$24CO^2 + 32H^2O + 12,5N^2 + 6,5Cl^2 = 75 \text{ molecole}$$

Ora 75 × 22,32 = volume de' gas 1674 litri. Quindi:

$$\frac{2443,5 \text{ (unità chimiche)}}{1674 \text{ (litri)}} = \frac{1000}{X}; \qquad X = 644,11,$$

cioè 1 kg. di miscela esplosiva dà 644,11 litri di gas riportati a 0^0 e 760 mm.

Importa notare come l'energia potenziale dell' acido picrico da solo sia uguale soltanto a 269 dinamodi. In quanto al volume dei gas, che l' acido picrico da solo può dare, nulla si può asserire senza l'esperimento pratico diretto.

Il Berthelot dice (è vero *à titre provisoire*) che nell' esplosione dell'acido picrico si formino contemporaneamente CO, CO^2, C, H^2. Può parere strana l'esistenza di CO_2 ad alta temperatura in presenza di C finamente diviso e tanto più di H^2, come può parere strano che una volta ridotto il CO^2 a CO, possa di nuovo il CO ossidarsi a spese dell'ossigeno dell'acqua. In altri termini la reazione di decomposizione dell'acido picrico quale la dà il Berthelot, lascia dei dubbî.

Del resto che le miscele di acido picrico con perclorato d' ammonio sviluppino una grande quantità di calore, ossia realizzino un grande lavoro, lo si prova col fatto che le roccie, in cui è praticata la mina caricata con tali miscele vengono letteralmente polverizzate.

2.° Perclorato d'ammonio e fulminato di mercurio

$$(CNO)^2\,Hg + NH^4ClO^4 = Hg + 2H^2O + Cl + 3N + 2CO^2$$

Calorie prodotte dalla formazione di	$2H^2O = 2 \times 58,2 =$	116,4
„ „ „ „ „	$2CO^2 = 2 \times 94 =$	188,0
		304,4

Calorie assorbite dalla formazione di NH^4ClO^4 = 79,7
" " " " " $(CNO)^2Hg$ = 62,9

142,6

Calorie prodotte dalla detonazione della miscela = 304,4 — 142,6 = = 161,8.

QE = 161,8 × 425 a 161,8 × 436 = 68765 a 70544,8 chilogrammetri.

Peso del sistema $(CNO)^2Hg + NH^4ClO^4$ = 401,5 (unità chimiche). Quindi:

$$\frac{401,5}{68765} = \frac{1000}{X} \text{ a } \frac{401,5}{70544,8} = \frac{1000}{X'}; \quad X = 171270 \quad X' = 175703$$

Energia potenziale = *171,270* a *175,703* dinamodi.

Numero delle molecole gassose ottenute dalla reazione su descritta:

$$2H^2O + 0,5Cl + 1,5N + 2CO^2 + Hg = 7 \text{ molecole.}$$

Ora 7 × 22,32 = volume de' gas = 156,24 litri. Quindi:

$$\frac{401,5}{156,24} = \frac{1000}{X}; \qquad X = 389,13$$

cioè 1 kg. di miscela detonante dà 389,13 litri di gas riportati a 0^0 e 760 mm.

Il fulminato di mercurio da solo ha un'energia potenziale = 149 dinamodi e detonando darebbe 0^0 e 760 mm. un volume gassosa = 314,36 litri.

È inutile osservare che alla temperatura d'esplosione il risultato è assai maggiore,

Quanto sopra ci spiega il perchè i miei detonatori a fulminato e perclorato possano riuscire talvolta più efficaci di quelli a solo fulminato. Dico *talvolta* perchè qui non è contemplato il vantaggio dovuto alla *velocità* d'azione.

3.° Perclorato d'ammonio e carbone

$$NH^4ClO^4 + C = N + 2H^2O + CO^2 + Cl$$

Calorie prodotte dalla formazione di CO^2	=	94
» » » » » $2H^2O = 2 \times 58,2$	=	116,4
		210,4
Calorie assorbite dalla formazione di NH^4ClO^4	=	79,7
Calorie prodotte dalla combustione della miscela	=	130,7

QE = 130,7 × 425 a 130,7 × 436 = 55547,5 a 56985,2 chilogrammetri.

Peso del sistema $NH^4ClO^4 + C = 129,5$ (unità chimiche). Quindi :

$$\frac{129,5}{55547,5} = \frac{1000}{X} \text{ a } \frac{129,5}{56985,2} = \frac{1000}{X'}; \quad X = 428934 \quad X' = 440040$$

Energia potenziale = *428,934* a *440,040* dinamodi.

Numero delle molecole gassose formatesi nell' esplosione della miscela :

$$0,5N + 0,5Cl + 1CO^2 + 2H^2O = 4 \text{ molecole.}$$

Ora 22,32 × 4 = 89,28 litri di gas. Quindi:

$$\frac{129,5}{89,28} = \frac{1000}{X}; \quad X = 689,42$$

cioè 1 kg. della miscela esplodendo dà 689,42 litri di gas considerati a 0^0 e 760 mm. di pressione.

La miscela a combustione incompleta :

$$NH^4ClO^4 + 2C = 2CO + N + Cl + 2H^2O$$

ha un' energia potenziale minore ma sviluppa un volume di gas maggiore e cioè 788,69 litri di gas considerati a 0^0 e 760 mm.

Ora si noti che per es. la miscela $4HNO^3 + 5C(=2K^2CO^3 + 2N^2 + 3CO^2)$ avrebbe un'energia potenziale = 340 dinamodi e darebbe 240 litri di gas e la miscela $2KClO^2 + 3C = 2KCl + 3CO^2$

avrebbe un'energia potenziale di circo 470 dinamodi e darebbe 238 litri di gas. Ciò va d'accordo con quanto precedentemente ho osservato circa il comportamento del perclorato d'ammonio in presenza di materiali combustibili in confronto col comportamento del nitrato e clorato potassico. Si noti inoltre come adoperando una miscela di perclorato con un carbone contenente idrogeno l'energia potenziale dovrà aumentare, ciò che spiega la grande potenza della polvere al Cannel da me proposta.

4.° Perclorato d'ammonio e zolfo.

$$3NH^4ClO^4 + 2S = 3N + 3Cl + 6H^2O + 2SO^3$$

Calorie prodotte dalla formazione di $2SO^2 = 2 \times 91,8 =$		183,6
» » » » » $6H^2O = 6 \times 58,2 =$		349,2
		532,8
Calorie assorbite dalla form. di $3NH^4ClO^4 = 3 \times 79,7 =$		239,1
Calorie prodotte dalla combustione della miscela	=	293,7

QE = 293, 7 × 425 a 293,7 × 436 = 124822, 5 a 128053, 2 chilogrammetri.

Peso del sistema $3NH^4ClO^4 + 2S = 416,5$ (unità chimiche). Quindi:

$$\frac{416,5}{124822,5} = \frac{1000}{X} \text{ a } \frac{416,5}{128053,2} = \frac{1000}{X'}; \quad X = 299693 \quad X' = 307450$$

Energia potenziale = *299,693* a *307,450* dinamodi.

Numero delle molecole gassose formatesi nell'esplosione della miscela:

$$1,5\,N + 1,5\,Cl + 6\,H^2O + 2\,SO^3 = 11 \text{ molecole.}$$

Ora 22,32 × 11 = 245,52 litri di gas. Quindi:

$$\frac{416,5}{245,52} = \frac{1000}{X}; \; X = 589,48,$$

cioè 1 kg. della miscela esplosiva svilupperebbe 589,48 litri di gas considerati a 0^0 e 760 mm. di pressione.

Nel caso di un dosamento a combustione incompleta $NH^4ClO^4 + S = N + 2H^2O + SO^2 + Cl$ si avrebbe un'ergia potenziale = 309 dinamodi ed un volume gassoso a 0^0 e 760 mm. di 597 litri, cioè complessivamente un effetto un poco maggiore che nel caso precedente; tale effetto può considerarsi ancora più alto riflettendo al caso della dissociazione dell' SO^3 alla temperatura di esplosione.

5.° Perclorato d'ammonio, zolfo e carbone.

a) $5\,NH^4ClO^4 + 2\,S + C = 5\,N + 5\,Cl + CO^2 + 12\,H^2O + 2\,SO^3$

Calorie prodotte dalla formazione di CO^2	=	94,0
" " " " " $12\,H^2O(12 \times 58,2)$	=	698,4
" " " " " $2\,SO^3(2 \times 91,8)$	=	183,6
		976,0
Calorie assorbite dalla formazione di $5\,NH^4ClO^4(5 \times 79,7)$	=	398,5
Calorie prodotte dalla combustione della miscela	=	577,5

QE = 577,5 × 425 a 577,5 × 436 = 245437,5 a 251790 chilogrammetri.

Peso del sistema $5\,NH^4ClO^4 + 2\,S + C = 663,5$ (unità chimiche). Quindi :

$$\frac{663,5}{245437,5} = \frac{1000}{X} \text{ a } \frac{663,5}{251790} = \frac{1000}{X'} \; ; \; X = 369913 \quad X' = 379487$$

Energia potenziale = *369,913* a *379,487* dinamodi.

Numero delle molecole gassose prodottesi nell'esplosione :

$2,5\,N + 2,5\,Cl + 1\,CO^2 + 12\,H^2O + 2\,SO^3 = 20$ molecole.

Ora 20 × 22,32 = 446,40 litri di gas.

Quindi:

$$\frac{663,5}{446,40} = \frac{1000}{X} \; ; \; X = 672,79 \, ,$$

cioè 1 kg. di miscela esploderebbe sviluppando 672,79 litri di gas, considerati a 0^0 e 760 mm. di pressione.

b) $2\,NH^4ClO^4 + S + C = SO^2 + CO^2 + N^2 + Cl^2 + 4\,H^2O$

Calorie prodotte dalla formazione di SO^2	=	69,4
„ „ „ „ „ CO^2	=	94,0
„ „ „ „ „ $4\,H^2O = 4 \times 58,2$	=	232,8
		396,2
Calorie assorbite dalla formazione di $2\,NH^4ClO^4 = 2 \times 79,7$	=	159,4
Calorie prodotte dalla combustione della miscela	=	236,8

QE = 236,8 × 425 a 236,8 × 436 = 100640 a 103244,8 chilogrammetri.

Peso del sistema $2\,NH^4ClO^4 + S + C = 279$ (unità chimiche). Quindi:

$$\frac{279}{100640} = \frac{1000}{X} \text{ a } \frac{279}{103244,8} = \frac{1000}{X'} \; ; \; X = 360716 \quad X' = 370053$$

Energia potenziale = *360,716* a *370,053* dinamodi.

Numero delle molecole gassose prodottesi nell'esplosione:

$$1\,SO^2 + 1\,CO^2 + 1\,N^2 + 1\,Cl^2 + 4\,H^2O = 8 \text{ molecole.}$$

Ora $8 \times 22,32 = 178,56$ litri di gas. Quindi:

$$\frac{279}{178,56} = \frac{1000}{X} \; ; \; X = 640 \, ,$$

cioè 1 kg. della miscela esplosiva produrrebbe 640 litri di gas, considerati a 0^0 e 760 mm. di pressione.

c) $3\,NH^4ClO^4 + S + 2\,C = 2\,CO^2 + SO^2 + 3\,N + 3\,Cl + 6\,H^2O$

Calorie prodotte dalla formazione di	$2\,CO^2 = 2 \times 94$	= 188,0
„ „ „ „ „	SO^2	= 69,4
„ „ „ „ „	$6\,H^2O = 6 \times 58.2$	= 349,2
		606,6
Calorie assorbite dalla formazione di	$3\,NH^4ClO^4 = 79,7 \times 3$	= 239,1
		367,5

QE = 367,5 × 425 a 367,5 × 436 = 156187,5 a 160230 chilogrammetri.

Peso del sistema $3\,NH^4ClO^4 + S + 2\,C = 408,5$ (unità chimiche). Quindi :

$$\frac{408,5}{156187.5} = \frac{1000}{\times} \text{ a } \frac{408,5}{160230} = \frac{1000}{\times}; \quad \times = 382343 \quad \times' = 392239$$

Energia potenziale = *382,343* a *392,239* dinamodi.

Numero delle molecole gassose prodottesi nell' esplosione :

$2\,CO^2 + 1\,SO^2 + 1,5\,N + 1,5\,Cl + 6\,H^2O = 12$ molecole.

Ora 12 × 22,32 = 267,84 litri di gas. Quindi :

$$\frac{408,5}{267,84} = \frac{1000}{\times}; \quad \times = 655,66$$

Volume gassoso misurato a 0^0 e 760 mm. di press. = 655,66 litri.

d) $4\,NH^4ClO^4 + S + 3\,C = 3\,CO^2 + SO^2 + 8\,H^2O + 2\,N^2 + 2\,Cl^2$

Calorie dovute alla formazione di	SO^2	= 69,4
„ „ „ „ „	$3\,CO^2 = 3 \times 94$	= 282,0
„ „ „ „ „	$8\,H^2O = 8 \times 58,2$	= 465,6
		816,0
Calorie assorbite dalla formazione di	$4\,NH^4ClO^4 = 4 \times 70,7$	= 318,8
Calorie prodotte dalla combustione della miscela		= 497,2

QE = 497,2 × 425 a 497,2 × 436 = 211310 a 216779,2 chilogrammetri.

Peso del sistema $4\,NH^4ClO^4 + S + 3\,C = 538$ (unità chimiche). Quindi:

$$\frac{538}{211310} = \frac{1000}{X} \text{ a } \frac{538}{216779,2} = \frac{1000}{X'}\,;\quad X = 392769 \quad X' = 402935$$

Energia potenziale = *392,769* a *402,935* dinamodi.

Numero delle molecole gassose prodottesi nell' esplosione:

$$3\,CO^2 + 1\,SO^2 + 8\,H^2O + 2\,N^2 + 2\,Cl^2 = 16 \text{ molecole.}$$

Ora 22,32 × 16 = 357,12 litri di gas. Quindi:

$$\frac{538}{357,12} = \frac{1000}{X}\,;\ X = 663,79\,,$$

cioè 1 kg. della miscela esplodendo darebbe 663,79 litri di gas, considerati a 0^0 e 760 mm. di pressione.

Importa osservare:

1.° Nelle miscele *a*) *b*) *c*) *d*) in generale coll' aumentare del percentuale in carbone e col diminuire dello zolfo aumenta l'energia potenziale quindi la quantità di calore svoltasi nella reazione fino alle miscele di perclorato con solo carbone, che sono quelle che posseggono la più alta energia potenziale. Conformemente a ciò nella pratica è risultato che lo zolfo rende meno dirompente l'esplosivo. Anche piccole quantità di zolfo (relativamente parlando) fanno sì che ne' cilindri di piombo sotto il detonatore a fulminato di mercurio la polvere non dia effetto notevole.

2.° Anche il volume de' gas, va aumentando col percentuale di carbone ma di poco.

3.° Facendo i dosamenti a combustione incompleta del carbonio, cioè a CO, diminuirà al solito l'energia potenziale e aumenterà il volume de' gas. Sono però da tenersi in conto i fenomeni della disassociazione del CO^2 alla temperatura di esplosione.

4.° L'energia potenziale della polvere nera ordinaria varia da 225 (inglese da mina) a 347 dinamodi circa; quella della polvere al clorato potassio = 420 dinamodi. Si può in generale ritenere che il calore svolto dalla polvere clorata sia il doppio di quello svolto dalla polvere ordinaria e il volume de' gas vicino l'uno all'altro. La polvere ordinaria dà 360 litri di gas considerati a 0° e 760 mm. di pressione.

6.° Perclorato d'ammonio e cellulosa

$$C^6H^{10}O^5 + 6\,NH^4ClO^4 = 6\,CO^2 + 17\,H^2O + 3\,N^2 + 3\,Cl^2$$

Calorie prodotte dalla formazione di	$6\,CO^2 = 6 \times 94$ =	564,0
" " " " "	$17H^2O = 17 \times 58{,}2$ =	989,4
		1553,4
Calorie assorbite dalla formazione di	$C^6H^{10}O^5$ =	227,0
" " " " "	$6NH^4ClO^4 = 6 \times 79{,}7$ =	478,2
		705,2
		1553,4
		705,2
Calorie prodotte dalla combustione della miscela	=	848,2

QE = 848,2 × 425 a 848,2 × 436 = 360485 a 369815,2 chilogrammetri.

Peso del sistema $C^6H^{10}O^5 + 6\,NH^4ClO^4 = 867$ (unità chimiche). Quindi:

$$\frac{867}{360485} = \frac{1000}{X} \text{ a } \frac{867}{369815{,}2} = \frac{1000}{X'}; \quad X = 415784 \quad X' = 426534$$

Energia potenziale = *415,784* a *426,534* dinamodi.

Numero delle molecole gassose svoltesi nell'esplosione:

$$6\,CO^2 + 17\,H^2O + 3\,N^2 + 3\,Cl^2 = 29 \text{ molecole.}$$

Ora $29 \times 22{,}32 = 647{,}28$ litri di gas.
Quindi:

$$\frac{867}{647{,}28} = \frac{1000}{X}\ ;\ X = 746{,}57\,,$$

cioè 1 kg. della miscela darebbe nell'esplosione 746,57 litri di gas considerati a 0^0 e 760 mm. di pressione.

7.° *a*) Perclorato d'ammonio e cellulosa ottonitrica

$$C^{24}H^{32}(NO^3)^8O^{12} + 14\,NH^4ClO^4 = 24\,CO^2 + 11\,N^2 + 7\,Cl^2 + 44\,H^2O$$

Calorie prodotte dalla formazione di	$24\,CO^2 = 24 \times 94$	= 2256
» » » » »	$44\,H^2O = 44 \times 58{,}2$	= 2560,8
		4816,8
Cal. assorbite dalla formazione di	$14NH^4ClO^4 = 14 \times 79{,}7$	= 1115,8
» » » » »	$C^{24}H^{32}(NO^3)^8O^{12}$	= 601,2
		1717,0
		4816,8
		1717,0
Calorie prodotte dalla combustione della miscela		= 3099,8

QE = 3099,8 × 425 a 3099,8 × 436 = 1317415 a 1351512,8 chilogrammetri.

Peso del sistema: $C^{24}H^{32}(NO^3)^8O^{12} + 14\,NH^4ClO^4 = 2653$ (unità chimiche).

Quindi:

$$\frac{2653}{1317415} = \frac{1000}{X} \text{ a } \frac{2653}{1351512{,}8} = \frac{1000}{X'}\ ;\ X = 496575,\ X' = 509424$$

Energia potenziale = *496,575* a *509,424* dinamodi.

Numero delle molecole gassose svoltesi nell'esplosione:

$$24\,CO^2 + 11\,N^2 + 7\,Cl^2 + 44\,H^2O = 86 \text{ molecole.}$$

Ora $86 \times 22{,}32 = 1919{,}52$ litri di gas.
Quindi:

$$\frac{2653}{1919{,}52} = \frac{1000}{X}\,;\; X = 723{,}52\,,$$

cioè 1 kg. della miscela darebbe esplodendo un volume gassoso = 723,52 litri considerati a 0^0 e 760 mm. di pressione.

---

b) Perclorato d'ammonio e cellulosa endecanitrica

$$4[C^{24}H^{29}(NO^3)^{11}O^9] + 41\,NH^4ClO^4 = 96\,CO^2 + 85\,N + 41\,Cl + 140\,H^2O$$

Calorie prodotte dalla formazione di $96\,CO^2 = 96 \times 94$ =	9024
" " " " " $140\,H^2O = 58{,}2 \times 140$ =	8148
	17172
Cal. assorbite dalla for. di $4[C^{24}H^{29}(NO^3)^{11}O^9] = 624 \times 4$ =	2496
" " " " " $41\,NH^4ClO^4 = 41 \times 79{,}7$ =	3267,7
	5763,7
	17172,0
	5763,7
Calorie prodotte dalla combustione della miscela =	11408,3

QE = $11408{,}3 \times 425$ a $11408{,}3 \times 436 = 4848527{,}5$ a $4974018{,}8$ chilogrammetri.

Peso del sistema $4[C^{24}H^{29}(NO^3)^{11}O^9] + 41\,NH^4ClO^4 = 9389{,}5$ (unità chimiche).

Quindi:

$$\frac{9389,5}{4848527,5} = \frac{1000}{X} \text{ a } \frac{9389,5}{4974018,8} = \frac{1000}{X'}; \quad X = 516377 \quad X' = 529731$$

Energia potenziale = *516,377* a *529,731* dinamodi.

Numero delle molecole gassose svoltesi nell'esplosione:

$$96\ CO^2 + 42,5\ N^2 + 20,5\ Cl^2 + 140\ H^2O = 299 \text{ molecole.}$$

Ora $299 \times 22,32 = 6673,68$ litri di gas.
Quindi:

$$\frac{9389,5}{6673,68} = \frac{1000}{X}; \quad X = 710,75,$$

cioè 1 kg. della miscela darebbe esplodendo un volume gassoso = = 710,75 litri considerati a 0^0 e 760 mm. di pressione.

---

c) Perclorato d'ammonio e cellulosa enneanitrica

$$4[C^{24}H^{31}(NO^3)^9O^{11}] + 51\,NH^4ClO^4 = 96CO^2 + 87\,N + 51Cl + 164H^2O$$

Cal. prodotte dalla formazione di	$96\ CO^2 = 96 \times 94$ =	9024
„ „ „ „ „	$164\ H^2O = 164 \times 58,2$ =	9544,8
		18568,8
Cal. assorbite dalla for. di	$4[C^{24}H^{31}(NO^3)^0O^{11}] = 4 \times 696$ =	2784
„ „ „ „ „	$51\,NH^4ClO^4 = 51 \times 79,7$ =	4064,7
		6848,7
		18568,8
		6848,7
Calorie prodotte dalla combustione della miscela	=	11720,1

QE = $11720,1 \times 425$ a $11720,1 \times 436 = 4981042,5$ a $5109963,6$ chilogrammetri.

Peso del sistema $4\,[C^{24}H^{31}(NO^3)^9O^{11}] + 51\,NH^4ClO^4 = 10204,5$ (unità chimiche).

Quindi:

$$\frac{10204,5}{4981042,5} = \frac{1000}{X} \text{ a } \frac{10204,5}{5109963,6} = \frac{1000}{X'}\,;\; X = 488122 \quad X' = 500755$$

Energia potenziale = *488,122* a *500,755* dinamodi.

Numero delle molecole gassose prodottesi nell' esplosione:

$$96\,CO^2 + 43,5\,N^2 + 25,5\,Cl^2 + 164\,H^2O = 329 \text{ molecole.}$$

Ora $22,32 \times 329 = 7343,28$ litri.

Quindi:

$$\frac{10204,5}{7343,28} = \frac{1000}{X}\,;\; X = 719,61\,,$$

cioè 1 kg. della miscela esplosiva svilupperebbe 719,61 litri di gas considerati a 0^0 e 760 mm. di pressione.

Da quanto sopra si deduce che tanto meno la cellulosa è nitrata e tanto maggiore è il volume de' gas che si ottengono dall'esplosione; la miscela con cellulosa pura dà il massimo. Invece l'energia potenziale va aumentando col grado di nitrazione. Quando poi si consideri che l' energia potenziale del fulmicotone è = 467 dinamodi, si vedrà che l'aggiunta di perclorato ne aumenta di poco l'effetto, ciò che del resto risultò anche sperimentalmente.

8.° Finalmente io ho sperimentato che le miscele di perclorato d'ammonio con metalli finamente divisi (in specie alluminio = allo stato di purpurina =) dànno rilevanti effetti = Contemplo il caso della miscela con zinco.

$$NH^4ClO^4 + 2\,Zn = 2\,ZnO + 2\,H^2O + N + Cl$$

Calorie dovute alla formazione di $2\,ZnO = 2 \times 86,4$	=	172,8
„ „ „ „ „ $2\,H^2O = 2 \times 58,2$	=	116,4
		289,2
Calorie assorbite dalla formazione di NH^4ClO^4	=	79,7
Calorie dovute alla combustione della miscela	=	209,5

QE = 209,5 × 425 a 209,5 × 436 = 89037,5 a 91342 chilogrammetri.

Peso del sistema $NH^4ClO^4 + 2\,Zn = 247,5$ (unità chimiche). Quindi:

$$\frac{247,5}{89037,5} = \frac{1000}{X} \text{ a } \frac{247,5}{91342} = \frac{1000}{X'}\,;\; X = 359747 \quad X' = 369057$$

Energia potenziale = *359,747* a *369,057* dinamodi.

Numero delle molecole gassose svoltesi nella combustione:

$$2\,H^2O + 0,5\,N + 0,5\,Cl = 3 \text{ molecole.}$$

Ora 22,32 × 3 = 66,96 litri di gas.
Quindi:

$$\frac{247,5}{66,96} = \frac{1000}{X}\,;\; X = 270,50,$$

cioè 1 kg. della miscela svilupperebbe esplodendo 270,50 litri di gas considerati a 0^0 e 760 mm. di pressione.

Può avere ancora qualche interesse il rimarcare come la miscela esplosiva:

$$5\,NH^4ClO^4 + 4\,Ph = 2\,Ph^2O^5 + 5\,N + 5\,Cl + 10\,H^2O$$

abbia un'energia potenziale = *554* a *558* dinamodi.

Da tutto quanto ho riferito risulta chiaramente definita la funzione del perclorato d'ammonio negli esplosivi. Non solo le sue miscele hanno un'elevata energia potenziale ma altresì sviluppano un grande volume di gas. Le due condizioni insieme riunite in alto grado fanno sì che tali miscele riescano nella pratica efficacissime.

Vengo ora, siccome la superiorità del perclorato ammonico di fronte ad altri sali ossidanti negli esplosivi risultò indiscutibile, al paragone non solo con la nitroglicerina, ma anche con le miscele esplosive che vanno in commercio e di cui essa forma la base.

La nitroglicerina ha un'energia potenziale = 684 dinamodi e 1 kg. svilupperebbe teoricamente circa 713 litri di gas, considerati a 0^0 e 760 mm. di pressione, secondo la formola di decomposizione:

$$4(C^3H^5O^9N^3) = 12\ CO^2 + 10\ H^2O + 6\ N^2 + O^2$$

Ma la nitroglicerina rappresenta un *maximum* che non è mai nella pratica raggiunto: 1° perchè non si adopera mai da sola. Ed ecco in fatti che la gelatina esplosiva, che è ritenuto il più potente esplosivo, ha un'energia potenziale = 669 dinamodi e un volume de' gas minore di 713. Così tanto nell'energia potenziale quanto nel quantitativo del volume de' gas vanno diminuendo l'ammonio gelatina (554 dinamodi), la dinamite N. 1 = 25 materia inerte e 75 nitroglicerina (472 dinamodi), la dinamite N. 3 (382 dinamodi), la dinamite ammoniacale (526 dinamodi), la dinamite gelatina (501 dinamodi). Il fulmicotone secco dà (467 dinamodi). Aggiungo inoltre che le dinamiti gomme e dinamiti gelatine, che vanno attualmente in commercio, per la tendenza industriale a fabbricarle il più povere possibile di nitroglicerina, sono come energia potenziale e come volume de' gas non certamente superiori alla semplice miscela di perclorato d'ammonio e carbone. Basta ora paragonare questi pochi dati con i precedenti per rilevare come alcuni esplosivi a base di perclorato d'ammonio, tanto per l'energia potenziale quanto per il volume de' gas, possano felicemente rivaleggiare con le più potenti dinamiti gomme e gelatine dinamiti in uso; nella pratica le hanno superate. In quanto poi al paragone con altri esplosivi in uso, per es. l'acido picrico, i vantaggi presentati dagli esplosivi a base di perclorato sono ancora maggiori.

Sono felice che i dati del calcolo, sia pure approssimati, confermino quanto le mie esperienze avevano dimostrato.

Prima di chiudere questa nota importa rilevare un'anomalia esistente per insufficiente disposizione delle leggi in riguardo agli esplosivi e mi sia permesso accennarla in un giornale scientifico, ritenendo che sia inutile la speculazione scientifica se non ci illumina sulle necessità pratiche della vita.

Il detonatore che si adopera comunemente in Italia per incendiare le differenti dinamiti è a carica di fulminato di mercurio troppo bassa; in Francia se ne adoperano con più grammi di carica. Ne consegue un effetto minore.

Così io mi sono accorto che la mia polvere al Cannel dà risultati senza paragone più brillanti quando detona sotto un detonatore a carica di fulminato maggiore di quella che hanno i detonatori che si vendono comunemente in Italia.

Parlo, s'intende, per le cariche di esplosivi in mina poichè per quelle piccole nei piombi di prova il detonatore ordinario è più che sufficiente.

Prima di terminare questi miei lavori dovrò ancora trattare dei dati sperimentali sulla misura delle calorie, volume de' gas etc., e dell'uso pratico nelle mine di questi materiali e ciò quando potrò avere a disposizione i convenienti apparecchi e mi giungeranno le relazioni sulla messa in opera dei materiali, che ho sottoposto ormai alla pratica con la speranza di riuscire utile all'industria dalla quale bisogna fare ogni sforzo per bandire o almeno limitare la nitroglicerina e i suoi prodotti, causa continua e spesse volte inevitabile di disastri. Forse non saranno gli esplosivi al perclorato che raggiungeranno questa meta: sono però contento di aver praticamente presa questa iniziativa.

Roma, 26 Ottobre 1900.

Sulla natura e sulle proprietà delle soluzioni colloidali;

nota I.ª di G. BRUNI ed N. PAPPADÀ.

(*Giunta il 28 novembre 1900*)

Lo studio della natura delle soluzioni colloidali ha sempre presentato ai chimici un problema altrettanto interessante quanto difficile da risolvere.

Le ricerche intorno a tale questione ripresero quindi nuovo sviluppo ogni volta che sorse qualche nuova teoria fisico-chimica, la quale apparisse capace di portare nuova luce sull'argomento. Così appena sorta la teoria delle soluzioui diluite, molti furono gli autori — primo fra i quali il Paternò (1) — che cercarono di applicarla allo studio delle soluzioni colloidali. Lo sviluppo attuale delle teorie dell' equilibrio chimico produsse ora un nuovo incremento in tale ordine di ricerche, fra le quali ricorderemo quelle importantissime del van Bemmelen (2) sulle gelatine. Le pubblicazioni riguardanti questo punto della chimica teorica formano quindi ormai una letteratura estremamente abbondante, nella quale si ritrovano bensì dati numerosi, ma assai spesso incerti e contraddittorî.

Questi studî riguardano essenzialmente i due punti fondamentali del problema, e cioè: da un lato la natura e l'intima costituzione delle soluzioni colloidali, dall' altro le trasformazioni che queste soluzioni subiscono coagulando o gelatinizzando, e le proprietà dei coaguli e delle gelatine.

Di entrambi questi punti ci occuperemo successivamente esponendo alcune nostre ricerche sperimentali, e le considerazioni teoriche che dai risultati nostri, e da quelli degli altri autori ci sembra possano dedursi.

Senza voler riassumere qui tutta la bibliografia dell' argomento che, come dicemmo, è estremamente estesa (ci riserviamo di farlo

(1) Gazz. chim. ital. 1889, 684.

(2) Zeitschr. anorg. Chemie: XIII, 233; XVIII, 14; XX, 185, ecc.

in una più estesa pubblicazione), diremo che intorno alla natura intima delle soluzioni colloidali le conclusioni dei varî autori possono raggrupparsi e riassumersi in queste due diametralmente opposte fra loro:

1.° Le soluzioni colloidali sono vere e proprie soluzioni. La differenza unica fra esse e le soluzioni ordinarie consiste in ciò, che la sostanza disciolta si trova nelle soluzioni colloidali allo stato di aggregati molecolari assai complessi. Da questo stato di aggregazione molecolare dipendono le proprietà particolari delle soluzioni colloidali, cioè i valori piccolissimi della pressione osmotica, i minimi abbassamenti del punto di congelamento, i minimi innalzamenti del punto di ebullizione, la lentezza della diffusione, ecc.

2.° Le soluzioni colloidali non sono vere soluzioni, ma debbono invece ritenersi come sospensioni nelle quali la sostanza colloide si trova in uno stato di estrema suddivisione. Le deboli pressioni osmotiche osservate dipondono unicamente da traccio di sostanze cristalloidi che assai difficilmente possono eliminarsi. Soluzioni colloidali pure non dovrebbero presentare nessuna pressione osmotica, e conseguentemente nessuna differenza fra il loro punto di congelamento e di ebullizione e quello dell'acqua pura.

Fra queste due opposte opinioni vennero emesse o potrebbero immaginarsi alcune ipotesi intermedie. Citeremo fra queste quella recentemente esposta da W. B. Hardy [1], secondo il quale una parte della sostanza colloide si troverebbe disciolta, e la massima parte invece sospesa nella sua stessa soluzione. Non volendo accettare il concetto che si tratti di sospensioni, si potrebbe inoltre supporre che si abbia uno stato speciale di soluzione nel quale le particelle sciolte non esercitassero alcuna pressione osmotica. Una supposizione di questo genere fu esposta dal Krafft [2], il quale accettando incondizionatamente la teoria cinetica delle soluzioni, ammette che le molecole colloidi si muovano non secondo traiettorie rettilinee, ma secondo traiettorie curvilinee chiuse; la risultante dei loro movimenti e quindi la pressione osmotica sarebbe nulla. Una ipotesi più verosimile si potrebbe fare ammettendo che

[1] Zeitschr. physik. Chemie XXXIII, 385.
[2] Berichte XXIX, 1341.

nelle soluzioni colloidali la polimerizzazione delle molecole della sostanza disciolta sia non solamente grande, ma addirittura infinita; ciò spiegherebbe ugualmente bene il non aversi alcuna pressione osmotica.

Per potere però discutere con fondamento queste diverse teorie, occorre anzitutto risolvere una questione di fatto fondamentale: le pressioni osmotiche, e le corrispondenti variazioni nei punti di congelamento e di ebullizione presentano nelle soluzioni colloidali realmente valori minimi, o questi valori non sono piuttosto (dopo una dialisi sufficiente) addirittura nulli?

Già il Krafft (l. c.) ebbe ad accennare che soluzioni colloidali concentrate di saponi presentano esattamente lo stesso punto di ebullizione dell' acqua pura. La questione non è però facile a risolvere, poichè è assai difficile il liberare, anche per dialisi prolungata, una soluzione colloidale dalle ultime traccio di sostanza cristalloide che possono di per sè determinare i piccoli abbassamenti in questione.

Una prova decisiva dell' esistenza reale di una pressione osmotica dovuta al colloide si credette di avere nella esperienza di Linebarger [1], il quale misurò la pressione osmotica determinata dall'acido wolframico in una cellula chiusa da una membrana animale non permeabile pei colloidi, ma permeabile invece per i cristalloidi che possono rimanere nella soluzione. Però anzitutto Sabanejeff [2] provò più tardi la non esistenza dell'acido wolframico colloidale; e ad ogni modo un'esperienza isolata non sarebbe concludente; anche così operando errori sono possibili ed anche facili, poichè fino a che la dialisi non è assolutamente terminata, ed il cristalloide non ha assunto la identica concentrazione dentro e fuori della cellula, esso esercita sempre una pressione uguale alla differenza delle due concentrazioni.

La questione che noi ci siamo posti ne involge un'altra. Se le soluzioni colloidali sono vere soluzioni e le loro pressioni osmotiche reali per quanto piccole, la differenza fra esse e le soluzioni ordinarie è puramente graduale; è da aspettarsi quindi che vi siano sostanze formanti un passaggio fra i cristalloidi ed i colloidi.

(1) Silliman Journ. [3] XLIII, 218.
(2) Zeitschr. anorg. Chemie, XIV, 354.

Nel caso inverso la differenza deve essere sostanziale, senza transizione. In realtà si hanno molte sostanze, ad es. la destrina, l'acido molibdico ecc., che vennero chiamate semi colloidi perchè in soluzione dimostrano aggregati molecolari considerevoli, ma non enormi come quelli dei veri colloidi.

Noi abbiamo anzitutto preparato le soluzioni di alcuni veri colloidi e quindi quelle di alcune di questi semi-colloidi, e ne abbiamo studiato le proprietà.

Abbiamo anzitutto sperimentato sulle soluzioni dei seguenti colloidi: acido silicico, idrato ferrico, idrato cromico, ferrocianuro ferrico, albumina d'uovo e gelatina. Dei metodi di preparazione e dei dettagli delle esperienze parliamo più innanzi.

Il metodo generale seguito fu il seguente: Le soluzioni venivano sottoposte alla dialisi durante un periodo mai inferiore a due settimane, e talvolta superiore ad un mese. Durante questo periodo, e specialmente nei primi giorni, veniva assai spesso cambiata l'acqua nel recipiente esterno.

Durante questa dialisi nessuna traccia di sostanza colloide diffondeva attraverso il dializzatore; ciò per alcune sostanze come l'idrato ferrico o meglio ancora l'azzurro di Berlino era assai facile da riscontrare anche per piccolissime traccio. Allorchè il liquido esterno non palesava più traccia apprezzabile del cristalloide impiegato nella preparazione, si cambiava ancora l'acqua, si lasciava la soluzione colloidale ancora per alcuni giorni in equilibrio con questa, e finalmente si confrontava il suo punto di congelamento, non con quello dell'acqua pura, ma con quello di questo liquido esterno. Le esperienze venivano naturalmente ripetute più volte, e per ogni esperienza si eseguirono sempre varie letture.

Così operando con soluzioni variamente concentrate dei colloidi suddetti, non abbiamo potuto mai osservare differenze apprezzabili nel punto di congelamento dei due liquidi. Le minime oscillazioni (di qualche millesimo di grado) talvolta osservate erano sempre saltuarie, talvolta al di sopra cioè, e talvolta al di sotto del punto di congelamento del liquido esterno, e quindi evidentemente dovute ad errori di lettura.

Nelle soluzioni di questi colloidi si hanno quindi abbassamenti dei punti di congelamento assolutamente nulli, od almeno assai inferiori ai limiti di sensibilità dei metodi di osservazione.

Abbiamo anche eseguite alcune determinazioni di tensione di vapore col metodo di Ostwald e Walker, alquanto modificato, ponendo cioè in serie cinque bolle di Liebig, le prime tre riempite della soluzione colloidale, e le ultime due col liquido esterno. Le variazioni di peso delle ultime quattro bolle dopo 24 ore di passaggio della corrente d'aria, differivano sempre fra loro di valori minimi ed oscillanti.

Noi abbiamo studiato quindi le soluzioni di alcuni cosidetti semicolloidi, e principalmente di destrina e di acido molibdico. Il comportamento di queste è però sostanzialmente diverso da quello dei colloidi veri.

Anzitutto questi corpi passano sempre e con facilità relativamente grande attraverso alle pareti del dializzatore; solamente con una velocità minore dei cristalloidi, ciò che è da aspettarsi per la differenza nei pesi molecolari; le loro soluzioni dànno abbassamenti dei punti di congelamento piccoli, ma nettamente osservabili e proporzionali alla concentrazione. Per es. con diverse soluzioni di destrina ottenemmo pei pesi molecolari valori concordanti assai bene con quello che si calcola per una molecola $(C_6H_{10}O_5)_7 = 1135$. Infine e sopratutto le soluzioni di queste sostanze non coagulano nè gelatinizzano sotto l'azione di alcun reagente.

Non vi è quindi alcuna ragione per ritenere queste sostanze come colloidi; le loro soluzioni sono semplicemente soluzioni di corpi a peso molecolare elevato. La differenza fra esse e le soluzioni dei veri colloidi non è quindi graduale, ma sostanziale.

Questi sono i nostri risultati sperimentali; i quali meritano certo di essere confermati con nuove e più numerose esperienze, ciò che ci proponiamo di fare. Essi ci sembrano però fin d'ora abbastanza ben fondati per poterne dedurre, con sufficiente probabilità, alcune considerazioni teoriche.

Noi cercheremo di applicare a questo problema la teoria delle fasi, che è singolarmente atta a risolvere tali questioni, e che si tentò già di applicare (Hardy, l. c.) allo studio delle gelatine, ma non, per quanto ci consti, a quello delle soluzioni colloidali.

Se le soluzioni colloidali sono vere soluzioni omogenee, esse devono considerarsi come formanti una sola fase; se esse sono sospensioni, per quanto finissime, si hanno evidentemente due fasi, il liquido, e le particelle sospese. Deve risultare da ciò una differenza di comportamento nelle proprietà fisiche.

Data una soluzione colloidale in presenza del vapor d'acqua, si ha nella prima ipotesi un sistema bivariante, nella seconda uno monovariante; quindi nella prima ipotesi dovrebbe essere possibile avere la stessa tensione di vapore a due diverse temperature (variando la concentrazione); nella seconda ipotesi invece il sistema potrebbe bensì esistere a diverse temperature e sotto diverse tensioni di vapore, ma ad una data temperatura corrisponderebbe una ed una sola pressione; in tal caso l'aumento della concentrazione sarebbe solo apparente, perchè la sostanza aggiunta resterebbe sospesa. Questo secondo i nostri risultati sperimentali sembra essere ciò che realmente si verifica.

Analogamente procede la cosa per il congelamento delle soluzioni colloidali. Nella prima ipotesi si hanno qui tre fasi coesistenti: ghiaccio, soluzione e vapore, quindi un sistema monovariante; nella seconda quattro cioè in più la sostanza colloide sospesa; quindi si avrebbe un sistema invariante. Nel primo caso si potrebbero avere parecchie temperature di congelamento corrispondenti alle diverse concentrazioni; nel secondo questo sistema invariante può aversi ad una sola temperatura. Questo è, secondo noi, quello che effettivamente accade.

I fatti starebbero quindi per fare ammettere che le soluzioni colloidali siano sospensioni. A questa conclusione sembrerebbe che si potesse arrivare già coll'applicazione della teoria delle soluzioni senza applicare la legge delle fasi; in tal caso però sarebbe possibile rispondere, come già dicemmo, ed in modo abbastanza plausibile, con una nuova ipotesi; coll'ammettere cioè, come fece Krafft, uno stato speciale di soluzione nel quale la sostanza sciolta non potesse esercitare pressione osmotica. La legge delle fasi non permette invece di sfuggire nemmeno così alle nostre conclusioni, poichè per quanto si possa immaginare uno stato particolare delle molecole disciolte, una soluzione per esser tale dovrebbe pur sempre essere omogenea, e costituire cioè una fase sola; mentre i dati sperimentali conducono alla conclusione seguente: che *le soluzioni colloidali si debbono considerare come formate da due fasi.*

Fra i lavori più recenti che condussero a conclusioni analoghe alle nostre citeremo quelli di Bredig e Coehn [1], e quelli di Stöckl

[1] Zeitschr. f. augew. Chemie 1898, 954; Zeitschr. f. physik. Chemie XXXII, 129.

e Vanino [1], i quali, contrariamente alle vedute di Zsigmondy [2], giunsero a questi risultati studiando le proprietà ottiche delle cosidette soluzioni colloidali dei metalli.

Noi abbiamo anche intrapreso una serie di esperienze intorno alla coagulazione delle soluzioni colloidali, e segnatamente intorno all'influenza che hanno su questo fenomeno i varî reagenti chimici; queste esperienze però non sono ancora del tutto complete e ci riserviamo di publicarne in seguito i risultati.

Vogliamo però fin d'ora accennare alle esperienze da noi fatte intorno al calore di gelatinizzazione dell'acido silicico. Secondo i primi dati di Thomsen questo processo avviene senza alcuna variazione termica. Più tardi però Wiedemann e Lüdeking [3] trovarono che neutralizzando con acido cloridrico in presenza una traccia di ammoniaca soluzioni sia diluite, sia concentrate di silicato potassico si ha uno sviluppo di calore misurato in + 12,2 calorie. Dal lavoro di questi autori non appare però che essi si siano preoccupati di distinguere il vero calore di neutralizzazione dal calore svolto nella reazione, ciò che procedendo nel modo da essi indicato è invero assai difficile. Noi abbiamo perciò voluto ripetere queste esperienze in modo esente da queste obiezioni. Noi procedevamo quindi nel modo seguente: mettevamo in una larga provetta una certa quantità (circa 50 centimetri cubici) della soluzione perfettamente dializzata e piuttosto concentrata di acido silicico; lo spazio tra questa ed un'altra provetta più larga veniva riempito con cotone ed il tutto immerso in un largo bicchiere con acqua a 15^0; nella soluzione era immerso un termometro diviso in centesimi di grado. Allorchè questo era da un certo tempo perfettamente in quiete, si introducevano con precauzione alcune goccie di una soluzione di fosfato disodico destinate a provocare la coagulazione; questa soluzione era stata conservata immersa nel bagno esterno per tenerla alla temperatura del sistema. Durante la coagulazione la quale durava pochi minuti si osservava attentamente il termometro. In tre esperienze eseguite in queste condizioni con soluzioni di silice perfettamente dializzate, e che contenevano rispettivamente 4,7; 5,3; 8,5 di SiO_2 in 100 parti

(1) Zeitschr. f. physik. Chemie XXX, 98; XXXIV, 378.
(2) „ „ „ „ XXXIII, 63. Cfr. Lieb. Ann. **301**, 29.
(3) Pogg. Ann. [2], XXV, 145.

di soluzione, non potemmo osservare nemmeno traccia di una variazione termometrica. Possiamo quindi affermare che, come aveva già osservato il Thomsen, la coagulazione dell' acido silicico colloidale è un processo che avviene senza variazione termica.

Ecco ora i dettagli delle singole esperienze:

Acido silicico. Le soluzioni venivano preparate col consueto metodo di Graham, neutralizzando cioè con acido cloridrico soluzioni piuttosto concentrate di vetro solubile.

1ª soluzione — 32 giorni di dialisi. Concentrazione: 4,7 di SiO_2 in 100 parti di soluzione.

2ª soluzione — 21 giorni di dialisi. Concentrazione: 5,75 di SiO_2.

3ª soluzione — 27 giorni di dialisi; poi fu fatta evaporare nel vuoto su acido solforico. Concentrazione: 8,7 di SiO_2.

Con ognuna di queste tre soluzioni vennero eseguite due determinazioni crioscopiche confrontando ogni volta la temperatura di congelamento dell'acqua pura, del liquido esterno e della soluzione stessa. In nessuna di queste misure fu osservata traccia di differenza fra la temperatura di congelamento del liquido esterno e quella della soluzione colloidale.

Idrato ferrico. Questa soluzione fu preparata versando a poco a poco una soluzione al 10 per cento di ammoniaca (3 parti) in una soluzione di cloruro ferrico al 30 per cento (5 parti), ed agitando continuamente per ridisciogliere il precipitato di mano in mano che si forma. La dialisi durò 35 giorni. Concentrazione: 4,1 di $Fe(OH)_3$ in 100 parti di soluzione. Vennero eseguite tre determinazioni crioscopiche. Nessun abbassamento osservabile.

Idrato cromico. La soluzione fu preparata col metodo di Graham, 24 giorni di dialisi. Concentrazione: 3,3 di $Cr(OH)_3$ in 100 parti di soluzione. Nessun abbassamento.

Azzurro di Berlino. Questa soluzione colloidale fu preparata sciogliendo il precipitato azzurro di fresco ottenuto in un sesto del suo peso di acido ossalico, 27 giorni di dialisi. Concentrazione:

2,3 di ferrocianuro ferrico in 100 parti di soluzione. Nessun abbassamento.

Albumina d'uovo. 1ª soluzione: 27 giorni di dialisi. Concentrazione circa 2,50 in 100 parti.

2ª soluzione: 19 giorni di dialisi. Concentrazione circa 9,0 in 100 parti,

Con ogni soluzione furono eseguite due determinazioni nel modo consueto. Nessun abbassamento apprezzabile.

Destrina. Le soluzioni vennero così preparate: si faceva una soluzione concentrata di destrina pura, e la si sottoponeva a dialisi. Durante la dialisi la destrina diffondeva sempre ed abbastanza rapidamente nel liquido esterno. La soluzione che si era così notevolmente diluita veniva concentrata nel vuoto su acido solforico. La concentrazione veniva misurata trasformando la destrina mediante inversione in glucosio, e titolando questo col reattivo di Fehling.

1ª soluzione. Concentrazione: 5,83 per cento. Abbassamento del punto di congelamento: $0^0,095$. Peso molecolare trovato: 1135.

2ª soluzione. Concentrazione: 8,1 per cento. Abbassamento del punto di congelamento: $0^0,13$. Peso molecolare trovato: 1153.

Peso molecolare calcolato $(C_6H_{10}O_5)_7 = 1134$.

Acido molibdico. La soluzione fu preparata secondo il metodo di Graham, trattando cioè con acido cloridrico in leggero eccesso una soluzione di molibdato potassico. Furon sottoposte a dialisi prolungatissima durante la quale l'acido molibdico diffondeva continuamente traverso la membrana con notevole velocità. Anche per le soluzioni più concentrate non si trovò alcun reagente capace di provocare la coagulazione.

Bologna. Laboratorio di Chimica generale della R. Università.

Sulle culture del grano e della vite;

nota di OLIVERI V. e ROMANO F.

(Giunta il 5 dicembre 1900)

Uno di noi nell'Aprile del 1895, pubblicava, negli annali delle Stazioni Agrarie Italiane, un lavoro sulla cultura degli agrumi, informato al concetto di conoscere gli elementi e le quantità di essi, che la vegetazione delle singole piante asporta annualmente dal suolo, sotto la forma di foglie, di legno e di frutto.

Questo lavoro analitico è utile nel bilancio agrario, e guida l'agricoltore a fare razionalmente la concimazione per non spendere troppo od inutilmente negli ingrassi, e non fare impoverire il terreno.

Collo stesso scopo ci occupiamo ora dei prodotti della coltura del grano, cioè: frumento, paglie e loppa, e di quelli della coltura della vite, cioè: legno ed uva.

Il metodo, da noi seguito per l'analisi delle ceneri, è quello proposto da R. Bunsen nel suo " Anleitung für analyse der Aschen und mineraiwasser ".

L'incenerimento delle sostanze vegetali è stato fatto per piccole porzioni, in capsula di platino, ed al minor calore possibile.

L'azoto organico è stato determinato col metodo di Kielhdal.

Prodotti annuali della coltura del grano.

Le notizie raccolte e le nostre esperienze ci autorizzano a stabilire che la produzione del grano in Sicilia, sopra un ettaro di terreno eguaglia la media di

Frumento	kg. 1200
Paglie asportate dal suolo	" 1400
Loppa " " "	" 500

Questa produzione toglie al terreno, tra le altre, molte sostanze minerali, che le acque pluviali e l'atmosfera non possono resti-

tuire, e perciò essa tende ad esaurire il terreno vegetale di tali elementi.

Noi quindi esaminando la composizione delle ceneri dei prodotti ricavati in un anno da un dato terreno, possiamo conoscere quali e quanti elementi sono stati sottratti colla produzione.

1.° *Esame del frumento.*

In 100 parti troviamo come media:

Acqua perduta a 100°	11,5540
Materia organica bruciata.	86,7310
Ceneri, detratti il carbone e l' CO_2 .	1,7150
Parti	100,0000

Azoto sotto i vari suoi stati	2,3260

Composizione delle ceneri in 100 parti:

Anidride silicilica (SiO_2)	3,5354
Anidride solforica (SO_3).	—
Cloro (Cl)	0,1215
Anidride fosforica (P_2O_5)	56,8920
Ossido di calcio (CaO)	9,3184
Ossido di magnesio (MgO).	3,5756
Ossido di potassio (K_2O)	24,7229
Sesquiossidi di ferro e allumina ($Fe_2O_3 . Al_2O_3$).	1,3459
Sostanze non determinate e perdite	0,4883
	100,0000

2.° *Esame delle paglie e della loppa* (1).

In 100 parti troviamo come media:

(1) Chiamiamo loppe o lolle gl'indumenti del grano con gli accessori della spiga, unitamente alle fogliuoline ed ai piccoli frammenti della paglia, che non si possono separare nella ventilazione del seme. Perciò la preparazione delle ceneri è stata fatta bruciando un miscuglio proporzionale di paglia e loppa.

Acqua perduta a 100°	10,0056
Materie organiche bruciate.	82,9762
Ceneri detratti il carbone e l'anidride carbonica.	7,0182
	100,0000

Azoto sotto varie forme per 100	0,7915

Composizione delle ceneri in 100 parti:

Anidride silicica (SiO_2)	68,2744
Anidride solforica (SO_3).	7,9954
Cloro (Cl)	0,3608
Anidride fosforica (P_2O_5)	3,8282
Ossido di calcio (CaO)	7,7150
Ossido di magnesio (MgO). . , ...	0,1800
Ossido di potassio (K_2O)	7,2083
Sesquiossido di ferro e di alluminio ($Fe_2O_3.Al_2O_3$)	3,4806
Sostanze non determinate e perdite	0,9575
	100,0000

Riassumendo i sopranotati risultati, abbiamo che un ettaro di terreno, coltivato a grano fornisce ai prodotti dell'annata:

Azoto nel frumento.	kg.	27,910
Azoto nelle paglie e loppe . . .	„	15,038
Azoto totale	kg.	42,948

Ceneri nel frumento.	kg.	20,580
Ceneri nelle paglie e lolla . . .	„	153,346
Ceneri totali	kg.	173,926

Specificando la composizione delle ceneri avremo in grammi:

Nome della parte del vegetale	SiO_2	SO_3	Cl	P_2O_5	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Fe_2O_3. Al_2O_3	N.
Frumento . .	728	—	25	11709	1918	736	5089	—	277	27910
Paglie . . .	104696	12260	553	5870	11830	276	11053	—	5340	15035
Totale	105724	12260	578	16579	13748	1012	16142	—	5617	42945

Prodotti annuali della coltura della vite.

Le foglie sono restituite al suolo e quindi non ne teniamo conto nel nostro bilancio.

Il legno asportato con la potatura si calcola in media a grammi 532 per individuo.

L'uva prodotta annualmente si calcola in Sicilia sulla media di grammi 1500 per ogni vite.

Un ettaro di terreno mantiene 4400 individui, equidistante fra loro m. 1,50.

Da questi dati ne risulta che la quantità di legno, asportato con la potatura da un ettaro di terreno è kg. 2340; e quello dell'uva prodotta è di kg. 6600.

L'uva per maggior dettaglio e per l'esattezza dei risultati analitici l'abbiamo distinto nelle seguenti parti: Graspi, Bucce-Vinacciuoli e Succo o Mosto.

Con diverse esperienze abbiamo potuto constatare, che le quattro parti, nelle quali abbiamo distinto l'uva, stanno fra loro nelle seguenti proporzioni:

	Percentuale		Totale
Graspi	2,35	kg.	155,100
Bucce disseccate all'aria . .	3,50	„	231,000
Vinacciuoli	2,40	„	158,400
Mosto rimasto nelle bucce .	8,20	„	541,200
Mosto estratto	83,55	„	5514,300
	100,00	kg.	6600,000

Il mosto rimasto nelle bucce, che si utilizza nell'industria della distillazione delle vinacce, è stato da noi calcolato assieme con quello che si estrae colla piggiatura e torchiatura dell'uva.

Nei vinacciuoli onde dare impulso ad una industria nuova, abbiamo pure dosato l'olio esistente, estraendolo con il solfuro di carbonio nell'apparecchio di Soxhlet.

1.° *Analisi del legno.*

In 100 parti troviamo:

Acqua perduta a 100°	41,5100
Sostanza organica bruciata	56,6143
Ceneri detratti carbone ed anidride carbonica	1,8757
	100,0000

Azoto nei suoi diversi stati 0,413

Composizione delle ceneri:

Anidride silicica (SiO_2)	18,8340
Anidride solforica (SO_3)	2,2552
Cloro (Cl)	0,6589
Anidride fosforica (P_2O_5)	8,6307
Ossido di potassio (K_2O)	18,4574
Ossido di sodio (Na_2O)	1,0200
Ossido di calcio (CaO)	39,1316
Ossido di magnesio (MgO)	5,5006
Ossido di ferro ed alluminio ($Fe_2O_3 . Al_2O_3$)	4,5430
Sostanze non determinate e perdite	0,9686
	100,0000

2.° *Analisi dei graspi.*

In 100 parti troviamo:

Umidità e sostanze organiche bruciate	93,7767
Ceneri dedotti il carbone e l'anidride carbonica	6,2233
	100,0000

Azoto nelle varie forme 0,987

Composizione delle ceneri:

Anidride silicica (SiO_2)	14,0932
Anidride solforica (SO_3)	2,4152
Cloro (Cl)	2,0148
Anidride fosforica (P_2O_5)	9,8848
Ossido di calcio (CaO)	31,7575
Ossido di magnesio (MgO)	2,4152
Ossido di potassio (K_2O)	29,0115
Ossido di sodio (Na_2O)	4,3498
Sesquiossido di ferro ed alluminio ($Fe_2O_3.Al_2O_3$)	4,4202
Perdite e sostanze non determinate	0,6378
	100,0000

3.° *Analisi delle bucce disseccate a 100°.*

In cento parti abbiamo trovato in media:

Sostanze organiche bruciate	90,4601
Ceneri, detratte carbone ed CO_2	9,5399
	100,0000

Azoto nelle sue varie forme 1,813

Composizione delle ceneri:

Anidride silicica (SiO_2)	24,5712
Anidride solforica (SO_3)	1,8659
Cloro (Cl)	1,7656
Anidride fosforica (P_2O_5)	6,3956
Ossido di calcio (CaO)	18,4168
Ossido di magnesio (MgO)	3,9598
Ossido di potassio (K_2O)	36,1758
Ossido di sodio (Na_2O)	3,1352
Sesquiossido di ferro e alluminio ($Fe_2O_3.Al_2O_3$)	2,5525
Sostanze non determinate e perdite	1,1616
	100,0000

4.° *Analisi dei vinacciuoli.*

In 100 parti abbiamo trovato:

Acqua perduta a 100°	19,0233
Olio estratto con solfuro di carbonio	9,6087
Altre sostanze organiche bruciate	68,0684
Ceneri detratti il carbone e l'anidride carbonica	3,2996
	100,0000

Azoto nelle sue varie forme. 1,827

Composizione delle ceneri:

Anidride silicica (SiO_2)	21,9724
Anidride solforica (SO_3).	1,5582
Cloro (Cl)	1,0934
Anidride fosforica (P_2O_5)	18,0842
Ossido di calcio (CaO)	33,6911
Ossido di magnesio (MgO).	3,4623
Ossido di potassio (K_2O)	15,4949
Ossido di sodio (Na_2O)	2,7942
Ossido di ferro e alluminio ($Fe_2O_3 . Al_2O_3$) . .	0,8725
Sostanze non determinate e perdite	0,9768
	100,0000

5.° *Analisi del mosto.*

In 100 parti abbiamo trovato:

Acqua e materie estrattive organiche.	99,5608
Ceneri detratti il carbone e l'anidride carbonica	0,4392
	100,0000

Azoto nei suoi vari stati 0,2359

Il mosto sia per la specie dell'uva dalla quale proviene, sia per

la natura del terreno, sia per occasionali condizioni climatologiche, varia nel suo peso specifico da 1,1160 ad 1,0700, e nella quantità di glucosio da 32,29, a 17,50.

Composizione delle ceneri:

Anidride silicica (SiO_2)	8,3471
Anidride solforica (SO_3)	3,2191
Cloro (Cl)	5,0765
Anidride fosforica (P_2O_5)	12,5043
Ossido di calcio (CaO)	10,5660
Ossido di magnesio (MgO)	3,7710
Ossido di potassio (K_2O)	47,5665
Ossido di sodio (Na_2O)	5,9135
Ossido di ferro ed alluminio ($Fe_2O_3 . Al_2O_3$)	2,1435
Materie non determinate e perdite	0,8925
	100,0000

Dai superiori risultati analitici si deduce che un ettaro di terreno coltivato a vigneto fornisce ai prodotti dell'annata:

Azoto del legno	gr.	9654,20
„ dei graspi	„	1540,44
„ delle bucce	„	4188,03
„ dei vinacciuoli	„	2893,97
„ del mosto	„	13008,24
Azoto totale	gr.	31284,88

Ceneri del legno	gr.	43891,38
„ dei graspi	„	9652,34
„ delle bucce	„	22037,17
„ dei vinacciuoli	„	5236,56
„ del mosto	„	26595,75
		107413,20

Specificando la composizione delle ceneri in grammi abbiamo:

Nome della parte del vegetale	SiO_2	SO_3	Cl	P_2O_5	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	$Fe_2O_3 . Al_2O_3$	N. Totale	Olio estratto dal CS_2
Legno	8266,45	889,83	289,18	3788,10	17175,25	2414,26	8101,13	447,69	1993,97	9654,20	
Graspi. . . .	1360,26	233,11	194,47	953,07	3065,23	233,11	3668,86	419,84	330,11	1540,44	
Bucce	5414,75	411,19	389,08	1409,40	4058,51	872,62	7972,06	690,90	562,49	4188,03	
Vinacciuoli.	1150,60	81,58	57,25	946,88	1764,06	181,28	811,31	146,30	45,68	2893,97	15220,18
Mosto	2219,99	856,15	1350,14	3325,61	2810,13	1002,93	12650,78	1572,75	570,08	13008,24	
Totale	18412,05	2471,86	2280,12	10423,06	28873,18	4704,60	33204,14	3277,48	3505,33	31284,88	

In queste ricerche non abbiamo tenuto conto della materia nera (humus) necessaria nella vita vegetativa alla trasformazione e relativo assorbimento delle materie minerali, che la cultura intensiva consuma, e non restituisce; ma in questo caso può essere soltanto rifornita dallo stallatico, dalle immondizie o dai rovesci.

Qui termina il compito del chimico, rimane all'agronomo lo studiare e conoscere tra le varie combinazioni degli elementi fertilizzanti, quali sono le più adatte all'assorbimento delle piante.

Ci riserviamo proseguire gli studi sopra altri prodotti.

Palermo. Laboratorio privato di Chimica. Novembre 1900.

Azione del tetrossido d'azoto sulle benzilmonossime; nota di PONZIO GIACOMO.

(*Giunta il 24 novembre 1900*).

Mi sono già occupato, in due memorie pubblicate su questa Gazzetta [1], dell'azione del tetrossido d'azoto sugli isonitrosochetoni alifatici $R.CO.C(NOH).R'$ (monossime di α-dichetoni) ed ho dimostrato che risultano generalmente acildinitroidrocarburi $R.CO.C(N_2O_4).R'$ e, come prodotto di idrolisi di questi, anche dinitroidrocarburi $R'.CH(N_2O_4)$.

Ho ora esteso le mie ricerche agli isonitrosochetoni della serie aromatica ed a tale scopo ho scelto come punto di partenza i due isomeri isonitrosobenzilfenilchetoni $C_6H_5.CO.C(NOH).C_6H_5$ (α e γ benzilmonossima) nella previsione che, qualora anche non avessi potuto isolare il benzoilfenildinitrometano $C_6H_5.CO.C(N_2O_4).C_6H_5$, almeno avrei ottenuto, per successiva azione dell'acqua, il fenildinitrometano $C_6H_5.CH(N_2O_4)$, non ancora conosciuto e le cui proprietà sarebbero certo state interessanti a studiarsi [2].

[1] Gazz. Chim. Italiana **27**, I, 271 (1897) e **29**, I, 277 (1899).

[2] Il fenildinitrometano $C_6H_5.CH(N_2O_4)$ l'ho ora ottenuto (Aprile 1901) per azione del tetrossido d'azoto sull'isonitrosometilbenzilchetone $C_6H_5.C(NOH).CO.CH_3$ e forma splendidi aghi bianchi fusibili a 79°. — Mi riservo di descriverlo in una prossima nota.

I risultati delle mie esperienze hanno provato che tanto l'α-benzilmonossima (fusibile a 137⁰-38⁰) quanto la γ-benzilmonossima (fusibile a 113⁰-14⁰) si comportano assolutamente nello stesso modo, e che di più la reazione non è affatto paragonabile a quella degli isonitrosochetoni alifatici, poichè si formano: benzile $C_6H_5 . CO . CO . C_6H_5$, p-nitrobenzile $C_6H_5 . CO . CO . C_6H_4(NO_2)$ e piccole quantità di acidi benzoico $C_6H_5.CO_2H$ e p-nitrobenzoico $C_6H_4(NO_2).CO_2H$.

La formazione del p-nitrobenzile corrisponde in certo qual modo alla formazione del p-nitroderivato del dimetilfenilossipirrodiazolo $(CH_3)_2(C_2N_3O) . C_6H_4(NO_2)$ che osservai nell'azione del tetrossido d'azoto sulla diacetilidrazossima [1] e non si può facilmente spiegare.

Gr. 10 di benzilmonossima si sciolsero in etere anidro e si trattarono con gr. 4,1 di tetrossido d'azoto esente di acido nitrico e disseccato per distillazione su anidride fosforica. Si osservò una colorazione bruna, poi verde e finalmente gialla, senza sviluppo di nessun gas e senza aumento sensibile di temperatura. Dopo due ore si aggiunse una discreta quantità di acqua e si scaldò a bagno maria onde eliminare l'etere. La massa gialla così ottenuta, fatta bollire con acqua, cedette a questa una piccola quantità di acido benzoico (separato mediante sublimazione) e di acido p-nitrobenzoico fusibile, dopo ripetute cristallizzazioni dall'acqua, a 238⁰.

La parte insolubile, del peso di gr. 7 circa, consisteva di una miscela di benzile e di p-nitrobenzile, i quali si separarono per cristallizzazione frazionata dall'alcool, con che si ebbe il benzile (più solubile) in aghi gialli fusibili a 93⁰, e il p-nitrobenzile (meno solubile) in laminette gialle il cui punto di fusione non si potè elevare oltre 138⁰-39⁰, mentre Hausmann [2] dà 141⁰-42⁰.

Gr. 0,2054 di sostanza fornirono cc. 9,8 di azoto ($H_0 = 734,5$, $t = 13^0$) ossia gr. 0,011239.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{14}H_9NO_4$
Azoto	5,47	5,49

[1] Gazz. Chim. **28**, I. 173 (1898).
[2] Berichte **23**, I, 532 (1890).

Per conferma ne ho fatto la diossima corrispondonte la quale si fuse con decomposizione a 226°, precisamente come la diossima del p-nitrobenzile, descritta dallo stesso autore (loc. cit.).

Gr. 0,1852 di sostanza fornirono cc. 23,3 di azoto ($H_o = 733,2$, $t = 11^0$), ossia gr. 0,026912.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{14}H_{11}N_3O_4$
Azoto	14,53	14,73

La separazione del benzile dal p-nitrobenzile si può pure fare polverizzando bene la massa e trattandola ripetutamente a freddo con acido acetico glaciale, dove si discioglie solo il benzile. Aggiungendo poi alla soluzione acetica della fenilidrazina e scaldando per qualche tempo a bagno maria il tutto si rapprende in una massa di aghi gialli, costituita da benzilosazone, fusibile a 225°.

Gr. 0,3418 di sostanza fornirono cc. 41,8 di àzoto ($H_o = 733,5$, $t = 13^0$), ossia gr. 0,047943.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{26}H_{22}N_4$
Azoto	14,02	14,35

Il p-nitrobenzile che rimane indisciolto pesa gr. 1,5 e si può facilmente purificare per cristallizzazione dall'alcool.

Torino. Istituto chimico della R. Università. Novembre 1900.

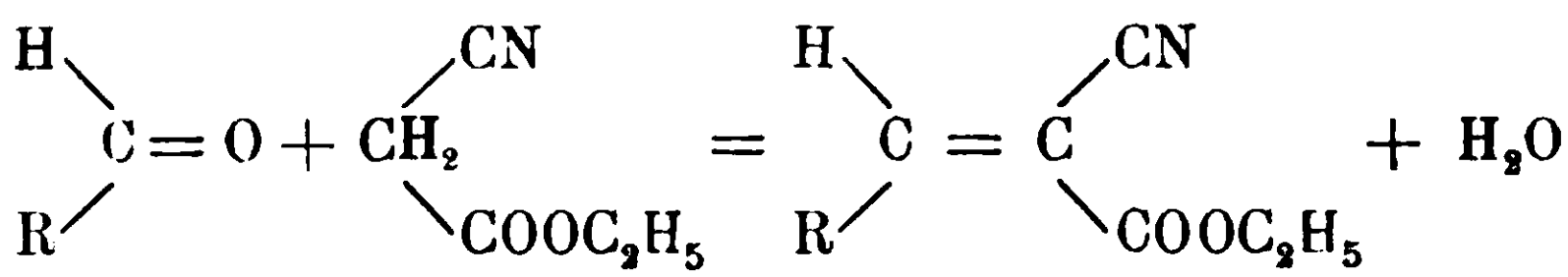
Studio sopra prodotti di condensazione dell'etere cianacetico con aldeidi;

nota di CORRADO BERTINI.

(*Giunta il 22 dicembre 1900*).

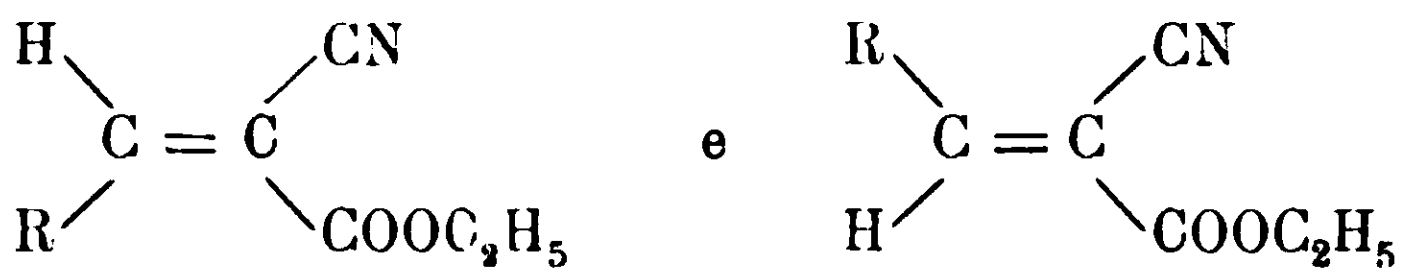
Per primo Carrick [1] facendo agire l'aldeide benzoica sul cianacetato di etile in presenza di piccole quantità di etilato sodico, ottenne come prodotto di condensazione l'etere etilico dell'acido α-cianocinnamico. In una seconda memoria [2] il medesimo dava le proprietà di questo prodotto e di alcuni suoi derivati, e più tardi Fiquet [3], riscaldando ad alta temperatura aldeidi con acido cianacetico, otteneva, per analoga condensazione, degli acidi che col semplice riscaldamento sopra il loro punto di fusione, perdevano il carbossile ed arrivava ad ottenere con tale procedimento nitrili di acidi aromatici non saturi. Dopo questi Bechert [4] studiò le condensazioni fra aldeidi e cianuri ed Heuck [5] con furfurolo e con benzaldeide sulla cianacetammide in presenza di etilato sodico, preparava le ammidi degli acidi α-ciano-β-furilidenacrilico ed α-cianocinnamico.

La condensazione fra aldeidi ed estere cianacetico di Carrick avviene secondo l'equazione seguente:



Se si considera la formula strutturale del prodotto ottenuto si vede come questo potrebbe avere la possibilità di esistere nelle due forme stereoisomere:

(1) Journal für Pr. Ch. t. XLII, p. 159.
(2) " " " " t. XV, p. 500.
(3) Annales de Ch. e de Ph., t. XXIX (VI), p. 433.
(4) Journal für Pr. Ch., t. L, 1-28.
(5) Berichte 28, p. 2251.



Fra i tanti che studiarono questo genere di isomeria nell'acido cinnamico rammento solamente Liebermann (1) che per primo riuscì a preparare l'acido allocinnamico, e fra coloro che ne studiarono i derivati, M. Bakunin (2) che ottenne gli acidi fenil-orto,-meta e paranitrocinnamici ciascuno in due forme stereoisomere.

Sostituendo come agente condensante la piperidina all'etilato sodico, io ho ottenuto con aldeide benzoica ed estere cianacetico (I), una forma liquida dell'estere α-cianocinnamico, che ho creduto di poter considerare come la forma stereoisomera dell'etere corrispondente preparato da Carrick. Con aldeide acetica invece (II), si ottengono con piperidina e con etilato sodico due sostanze liquide ma differenti fra loro. Con alcune altre aldeidi invece (III) il prodotto di condensazione con estere cianacetico presenta solamente una differenza di colorazione secondo che la sintesi viene prodotta da piperidina od etilato sodico; con altre aldeidi infine (IV), non ho potuto osservare nei composti ottenuti nessuna differenza sensibile.

I.

Forma solida dal p. f. 51° dell'est. α-cianocinnamico.

(*Etilato Sodico*)

Oltre che con i metodi, o di Carrick (3), mescolando pesi molecolari di aldeide benzoica e di estere cianacetico in presenza di piccole quantità di sodio in soluzione alcoolica, o di Fiquet (4) per diretta eterificazione con acido cloridrico gassoso, dell'acido α-cia-

(1) Berichte 26, p. 1571.
(2) Gazz. Ch. It. 25, 187.
(3) Loco citato.
(4) " "

nocinnamico in soluzione alcoolica, questo estere si può preparare anche riscaldando pesi molecolari di Benzalanilina e di estere cianacetico a bagno-maria per circa venti minuti. Si forma allora un olio, che rapidamente solidifica e che non è altro che l'estere α-cianocinnamico grezzo di Carrick. Si lava, e si cristallizza dall'alcool da cui vien fuori in splendidi cristalli tabulari incolori. La soluzione alcoolica, presenta molto bene il fenomeno della soprassaturazione. Fonde a 51°, distilla verso 350°, decomponendosi solamente in parte. All'analisi, la sostanza in tal modo ottenuta, per gr. 0,3478 di sost. diede gr. 0,9134 di CO_2 e gr. 0,1786 di H_2O.

	trovato	calcolato per $C_{11}H_{10}O_2N$
C %	71,62	71,64
H „	5,70	5,47

Forma liquida dell' est. α-cianocinnamico.

(piperidina)

Se invece del procedimento sopra descritto, o di quello di Fiquet con etilato sodico, si usa la piperidina come agente condensante, il resultato è di gran lunga differente.

In un miscuglio equimolecolare di aldeide benzoica e di estere cianacetico si aggiungono poche gocce di piperidina, avendo cura di tenere ben raffreddato il recipiente: si ha subito una leggiera colorazione giallastra, discreto sviluppo di calore e, dopo breve tempo, il liquido si intorbida per l'acqua che lentamente si separa e dopo 24 ore la reazione è perfettamente compiuta.

La sostanza formata si presenta come un olio leggermente giallastro, insolubile in acqua, pochissimo solubile in alcool acquoso, con cui si lava ripetutamente per asportare più che sia possibile l'eccesso di sostanza non entrata in reazione. L'olio separato dall'alcool diluito, si filtra e si mette nel vuoto. L'olio conserva sempre leggero odore di mandorle amare, comune ai due componenti. Mantenendólo nel vuoto per alcuni giorni, si depositano lentamente in seno al liquido dei grossi cristalli incolori, che, separati e lavati, facilmente per il loro punto di fusione 51° si riconoscono per estere α-cianocinnamico sodico. Ricristallizzati dall' alcool ed analizzati.

gr. 0,444 di sostanza diedero gr. 1,1662 di CO_2 e gr. 2312 di H_2O.

	trovato	calcolato per $C_{12}H_{11}O_2N$
C %	71,67	71,64
H „	5,79	5,47

L' olio che rimane indietro dopo aver separato i cristalli della forma solida, per quanto a lungo si tenga nel vuoto non deposita più niente e, chiuso in boccetta smerigliata, osservato dopo circa un anno continua a mantenersi costantemente liquido. All'analisi

gr. 0,4446 di sost. diedero gr. 1,1700 di CO_2 e gr. 0,2366 di H_2O.

	trovato	calcolato per $C_{12}H_{11}O_2N$
C %	71,77	71,64
H „	5,91	5,47

Questo estere bollito a lungo nell'alcool, anche in soluzione sufficientemente concentrata, non si trasforma, e a freddo rimane disciolto perchè è solubile in tutte le proporzioni nell'alcool a 95°, per aggiunta di acqua precipita immutato nella sua forma liquida. Sciolto in benzolo si comporta analogamente a caldo, e ritorna fuori per aggiunta di etere di petrolio, immutato.

Distillato tanto alla pressione ordinaria, che a pressione ridotta, si decompone in massima parte: quello che rimane nel palloncino interrompendo la distillazione, solidifica cristallizzando in una massa e si trasforma nell' estere solido. La porzione distillata però rimane liquida, ma manda forte odore di aldeide benzoica. Lasciata a sè per diverso tempo all'azione dell'ossigeno dell' aria, si ossida in massima parte, dando acido benzoico, facilmente riconoscibile perchè solubile in soluzione di carbonato sodico, da cui riprecipita per aggiunta di acido cloridrico, e per il suo punto di fusione a 120°.

Sia all'estere liquido direttamente, sia all'estere medesimo sciolto in alcool, aggiungendo piccolissime tracce di soluzione alcoolica di sodio, *si trasforma totalmente* dopo un certo tempo (in 12 ore

circa), nella forma solida fondente a 51°. L'analisi del composto in tal maniera ottenuto conferma questa trasformazione:

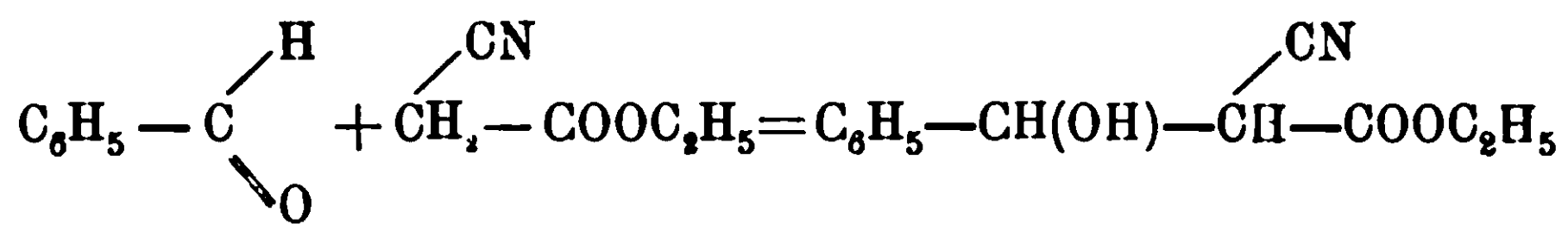
gr. 0,7600 di sostanza diedero gr. 1,9816 di CO_2 e gr. 0,386 di H_2O.

	trovato	calcolato per $C_{13}H_{11}O_2N$
C %	71,11	71,64
H „	5,67	5,47

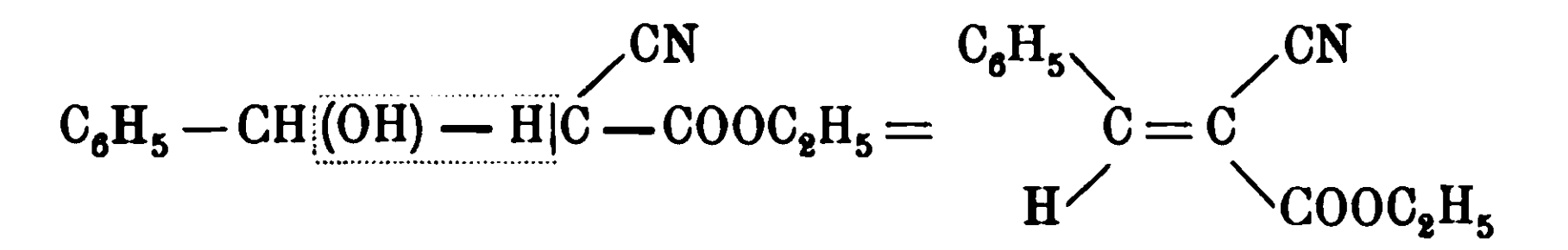
La medesima trasformazione della forma liquida, nella solida fondente a 51°, analogamente che con etilato sodico, si ottiene anche con idrato e carbonato di sodio pure in soluzione diluitissima; per cui non si possono adoperare queste due basi per estrarre dall'estere liquido il possibile eccesso di aldeide benzoica, ossidata ad acido benzoico.

Per l'eccesso di aldeide bensì, possiamo fare uso di bisolfito alcalino che non ha nessuna azione su questo estere.

La reazione fra aldeide benzoica ed estere cianacetico con tracce di piperidina, va assai lentamente; per cui nel primo momento, quando si ha sviluppo di calore ed ingiallimento del liquido non è improbabile che si abbia una *condensazione aldolica*, come indica l'equazione:



e che in seguito questo composto elimini alla sua volta acqua, poichè solamente in capo a 20 o 24 ore la reazione è completa,



dando così origine all'estere α-cianocinnamico.

Ho potuto controllare il completo andamento della reazione misurando l'acqua che da questa si sviluppa.

A tale scopo mi sono servito di un palloncino *(volumenometro)* a collo lungo e stretto e diviso in 250 mm.: ho fatto in questo reagire gr. 21,2 di aldeide benzoica con gr. 22,6 di estere cianacetico e tracce di piperidina: in tal modo secondo la teoria dovevo ottenere gr. 3,6 di acqua, corrispondenti per prova antecedente fatta ad una altezza di mm. 187 nel collo del palloncino. Dopo tre giorni, quando ebbi la sicurezza che la reazione era terminata, aggiunsi del cloroformio precedentemente saturato con acqua; in esso si sciolse l'estere formato, ed in tal modo potei portare l'acqua di reazione nel collo graduato del palloncino. Così potei osservare che l'acqua ottenuta occupava un'altezza di mm. 149, che mi rappresentavano circa i $^4/_5$ della quantità calcolata: in altri termini invece di cm.^{3} 3,60 ne ottenni cm.^{3} 2,86. Considerando le cause d'errore dovute ad un tale metodo certo non troppo rigorosamente esatto, tanto più che nel corpo del palloncino si osservavano ancora piccole gocce di acqua che non volevano salire nel collo di esso, mi sembrò il resultato fosse sufficiente per dimostrare che la reazione era completamente avvenuta secondo la equazione già detta.

Pesi molecolari delle due forme dell' estere α-cianocinnamico.

Poteva sorgere anche il dubbio che invece di stereoisomeria si trattasse di un caso di polimeria.

Però le due forme hanno dimostrato possedere il medesimo peso molecolare, determinato in benzolo col metodo ebullioscopico Landsberger [1].

Est. α-cianocinnamico forma p. f. 51°	Est. α-cianocinnamico forma liqoida I	Est. α-cianocinnamico forma liqoida II
Sost. gr. 0,787	Sost. gr. 1,701	Sost. gr. 1,701
Solvente gr. 11,263	Solvente gr. 14,699	Solvente gr. 33,329
$\Delta = 0^0,88$	$\Delta = 1^0,63$	$\Delta = 0^0,68$
trovato P.M = 211	trovato P.M = 192	trovato P.M = 214

calcolato P.M = 201

[1] Berichte XXXI, pag. 458.

Azione dell'ammoniaca in soluzione alcoolica a freddo sopra le due forme dell'estere α-cianocinnamico.

Tanto Carrick, quanto Fiquet, sono concordi nel descrivere un composto che l'est. α-cianocinnamico fondente a 51° dà con ammoniaca: discordano nel suo punto di fusione, 168° per il primo, 187° per il secondo, ma ambedue ne trovano la medesima composizione centesimale, il medesimo peso molecolare e gli attribuiscono la formula

$$\left(\begin{array}{l} C_6H_5 - CH = C \begin{matrix} \diagup CN \\ \\ \diagdown CN \end{matrix} - CONH_2 \\ C_6H_5 - CH = C - COOC_2H_5 \end{array} \right)$$

Io dal mio canto ho ripetuto l'esperienza, macinando in un mortaio dell'estere α-cianocinnamico dal p. f. 51°, con ammoniaca in soluzione alcoolica, ed ho ottenuto una sostanza cristallina che ripetutamente purificata dall'alcool aveva come quella di Carrick il p. f. 168°.

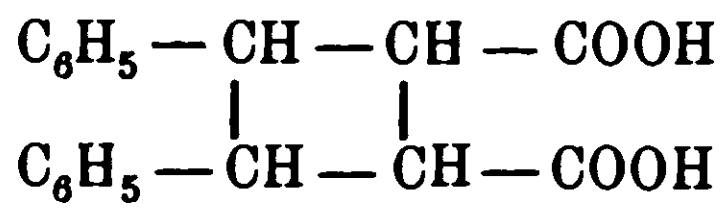
Analogamente trattando l'altra forma liquida dell'estere α-cianocinnamico con ammoniaca alcoolica, si ha prima una soluzione completa, ma aggiungendo, dopo un certo tempo, acqua alla soluzione, ne precipita abbondantemente una sostanza bianca, che ricristallizzata dall'alcool, si presenta in tutto identica a quella ottenuta analogamente dall'estere solido e ne possiede il medesimo punto di fusione 168°. All'analisi:

gr. 0,3896 di sostanza diedero gr. 1,0108 di CO_2 e gr. 0,1952 di H_2O.

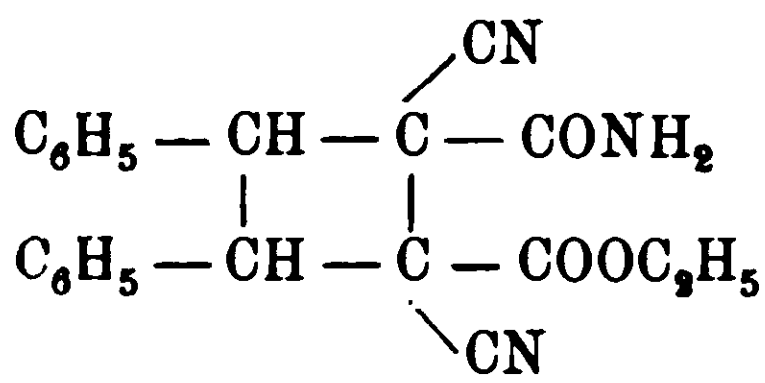
	trovato	calcolato per $C_{22}H_{19}O_5N_3$
C %	70,75	70,77
H „	5,56	5,09

Considerando che esistono acidi trussilici [1] della formula

[1] Liebermann, Berichte 21 — 2346; 22 — 127 e 2246.



mi sembrerebbe più corretto attribuire a questo composto con ammoniaca, invece della formula di Carrick e di Fiquet, la seguente



e si potrebbe considerare il composto sopradescritto come un monoestere, monoammide di un acido bicianotrussilico. Mi sono proposto di studiare questo composto, per vedere se fosse possibile, saponificandolo, di condurlo ad una delle varie forme di acidi trussilici.

L'identico comportamento delle due forme dell' estere α-cianocinnamico con ammoniaca mi sembra sia altro criterio sufficiente ad avvalorare tutto quanto avanti spingeva a far credere di trattarsi di un caso di stereoisomeria.

L'ammoniaca infatti molto probabilmente come l'etilato, l'idrato e il carbonato sodico, trasforma prima la forma labile liquida nella forma solida dell'estere, per dare poi il medesimo prodotto sopra descritto.

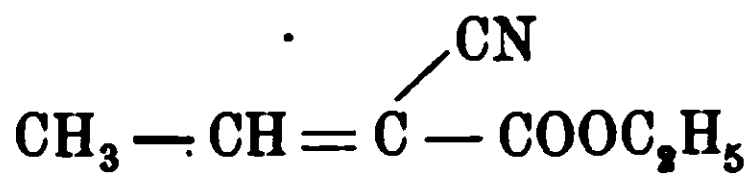
II.

Est. α-cianocrotonico.

(*Etilato sodico*)

Quando si mescolano quantità equimolecolari di aldeide acetica e di estere cianacetico e si aggiungono piccole quantità di sodio in soluzione alcoolica, si ha una reazione abbastanza energica con sviluppo di calore e separazione di acqua. Si ottiene così un olio

leggermente giallognolo, abbastanza fluido, che si purifica in parte con ripetuti lavaggi di alcool diluito. La sostanza ottenuta non può essere che l'estere α-cianocrotonico ($C_7H_9O_2N$)



$$CH_3 - CH = C(CN) - COOC_2H_5$$

Fiquet [1] preparò l'acido corrispondente riscaldando aldeide acetica con acido cianacetico.

Est. α-cianocrotonico.

(*Piperidina*)

Quando si sostituisce al sodio alcoolico, la piperidina, si ha una reazione assai più violenta: la sostanza che si ottiene è uno sciroppo densissimo, vischioso, poco scorrevole. Presenta inoltre (a differenza del precedente) il fenomeno della fluorescenza rosso-verde nello stesso grado di una soluzione diluita di fluoresceina.

Potrebbe essere molto probabilmente l'estere α-cianoisocrotonico.

Ulteriori studi su queste due forme dell' estere mi riservo fare in seguito.

III.

Est. α-ciano-β-(3)nitrofenilacrilico.

(*Etilato sodico*)

Pesi equimolecolari di aldeide 1-3 nitrobenzoica e di estere cianacetico, trattati con sodio in soluzione alcoolica, si combinano rapidamente, solidificandosi in una massa. La sostanza cristallizza dall' alcool e dal benzolo e possiede il p. f. 135°. È costituita da cristalli bianchi, aghiformi, che all'analisi per:

[1] Bull. Soc. Ch. de Paris (3), 7, 768.

gr. 0,3108 di sostanza diedero gr. 0,6722 di CO_2 e gr. 0,122 di H_2O.

	trovato	calcolato per $C_{11}H_{10}O_4N_2$
C %	58,98	58,53
H „	4,36	4,07

Questo estere si lascia facilmente saponificare con etilato sodico a caldo in soluzione alcoolica, quando questo non si aggiunga in eccesso per la reazione, altrimenti con eccesso di alcali si ha una completa decomposizione. L'acido libero ottenuto per aggiunta di acido cloridrico alla soluzione acquosa del sale sodico, cristallizzato dall'alcole o dall'acetone diluitissimi, si presenta in lunghi e fini aghi bianchi, fondenti a 173°-175°. Fiquet, per il medesimo acido invece dà il p. f. 214-216. All'analisi:

gr. 0,2304 di sostanza diedero gr. 0,4700 di CO_2 e gr. 0,0688 di H_2O.

	trovato	calcolato per $C_{10}H_6O_4N_2$
C %	55,63	55,04
H „	3,31	2,75

Dal sale sodico per doppia decomposizione se ne prepara con facilità i sali metallici di

Cu — color verde chiaro.
Ba — „ bianco.
Ag — „ „ che alla luce si colora in rosso-mattone.
Zn — „ „
Co — „ rosa.
Ni — „ verde chiarissimo.

L'acido a freddo con ammoniaca in soluzione alcoolica dà il sale di ammonio corrispondente, in piccolissimi cristalli bianchi. All'analisi:

gr. 0,3814 di sostanza diedero gr. 0,7186 di CO_2 e gr. 0,144 di H_2O.

	trovato	calcolato per $C_6H_4(NO_2)-CH=C(CN).COONH_4$
C %	51,62	51,06
H „	4,19	3,82

L'etere α-ciano-β-(3)nitrofenilacrilico con ammoniaca alcoolica a caldo dà un composto microcristallino bianco, pesante, insolubile nei solventi ordinari. Grezzo fonde a 208°. Purificato con difficoltà dall' alcool amilico, torna a fondere a 135°, e si ritrasforma nell'estere primitivo. Infatti il prodotto così ottenuto all'analisi per:

gr. 0,4264 di sostanza diede gr. 0,916 di CO_2 e gr. 0,172 di H_2O.

gr. 0,435 di sostanza diede cm^3 39,2 di N, misurato alla temperatura di 18° e alla pressione atmosferica 772 mm.

	trovato	calcolato per $C_{12}H_{10}O_4N_2$
C %	58,58	58,53
H „	4,48	4,07
N „	10,60	11,34

Est. α-ciano-β-(3)nitrofenilacrilico.

(Piperidina)

Sostituendo la piperidina all' etilato sodico si ha una reazione più energica con forte sviluppo di calore. La sostanza che si ottiene ha un colore giallo che conserva anche ripetutamente cristallizzata dal benzolo e dall' alcool. Possiede però il medesimo p. f. 135°. All'analisi:

I. gr. 0,4404 di sostanza diedero gr. 0,9486 di CO_2 e gr. 0,170 di H_2O.

II. gr. 0,3804 di sostanza diedero gr. 0,8822 di CO_2 e gr. 0,1482 di H_2O.

	trovato		calcolato per $C_{12}H_{10}O_4N_2$
	I.	II.	
C %	58,74	58,94	58,53
H „	4,29	4,32	4,07

Differisce solamente dal precedente estere, per la sua colorazione gialla, che conserva anche dopo lunga ebollizione nell' alcool con piccole quantità di etilato sodico.

In tal modo si può anche, come l' etere precedente, facilmente saponificare, quando l'etilato non sia aggiunto in eccesso del calcolato.

L'acido che si ottiene per aggiunta di acido cloridrico alla soluzione acquosa del sale sodico, differisce da quello sopradescritto, solamente per una leggera colorazione gialla, ma ne possiede il medesimo punto di fusione 173°-175°. All'analisi:

gr. 0,2216 di sostanza diedero gr. 0,4480 di CO_2 e gr. 0,0624 di H_2O.

	trovato	calcolato per $C_{10}H_6O_4N_2$
C %	55,13	55,04
H „	3,63	2,75

I sali metallici sono perfettamente identici a quelli della forma precedente.

L'acido α-ciano-β-(3)nitrofenilacrilico con ammoniaca alcoolica dà il sale di ammonio, di colore leggermente giallastro e che all'analisi per:

gr. 0,3414 di sostanza diede gr. 0,6446 di CO_2 e gr. 0,126 di H_2O.

	trovato	calcolato per $C_6H_4(NO_2) - CH = C(CN) . COONH_4$
C %	51,49	51,06
H „	4,10	3,82

L'estere α-ciano-β-(3)nitrofenilacrilico ottenuto con piperidina si comporta con ammoniaca alcoolica a caldo, analogamente a quello ottenuto con etilato sodico. Forma una sostanza pesante, microcristallina giallastra, insolubile nei solventi ordinari, fusibile grezza a 193°, e che ricristallizzata dall' alcol amilico fonde a 135°. Si ritrasforma adunque nell'estere primitivo, infatti all'analisi:

gr. 0,2938 di sostanza diedero gr. 0,6324 di CO_2 e gr. 0,1234 di H_2O.

gr. 0,484 di sostanza diedero cm³ 44,8 di N, misurati a 19° di temperatura e 760 mm. di pressione atmosferica.

	trovato	calcolato per $C_{12}H_{10}O_4N_2$
C %	58,70	58,53
H „	4,66	4,07
N „	10,68	11,34

Pesi molecolari dell'est. α-ciano-β-(3)nitrofenilacrilico.

(*In benzolo col met. ebull.*)

forma di color bianco (etil. sodico)	forma di color giallo (piperidina)
sostanza = gr. 0,976	sostanza = gr. 0,852
solvente = gr. 13,034	solvente = gr. 11,318
$\Delta = 0^0,78$	$\Delta = 0^0,77$
trovato P.M = 261	trovato P.M = 260

calcolato per $C_{12}H_{10}O_4N_2 = 246$

Ho determinato anche la solubilità nel medesimo alcool a 95 delle due forme di questo estere, ma non ho trovato sensibili differenze.

Anche alle osservazioni cristallografiche, i cristalli delle due forme gialla e bianca, hanno dato il medesimo punto di estinzione e dimostrarono avere il medesimo aspetto cristallino.

Est. α-ciano-β-furilidenacrilico.

(*Etilato sodico*)

La preparaziono di questo estere con etilato sodico è descritta da Heuck [1]. Questo estere in tal modo preparato, secondo il detto esperimentatore, è di difficile purificazione, e rimane sempre giallognolo, mentre sostituendo l'anidride acetica come agente disidratante, si ottiene poi dall'alcool, cristallizzato in aghi bianchi.

[1] Berichte, 27, 2625.

Quello da me ottenuto con etilato sodico, ricristallizzato moltissime volte dall'alcool e dall'etere di petrolio 70-80°, rimase sempre giallognolo, e fondeva come quello di Heuck a 94°.

Est. α-ciano-β-furilidenacrilico.

(*Piperidina*)

Quando si usa piperidina, invece di etilato, la reazione, nel miscuglio di furfurol e di estere cianacetico, avviene più energica.

L'estere ottenuto invece di giallo, è rosso e tale si mantiene, anche dopo ripetute cristallizzazioni dall'alcool e dalla ligroina 70°-80°. Il punto di fusione è 94°. All'analisi:

I. gr. 0,3676 di sostanza diedero gr. 0,8490 di CO_2 e gr. 0,165 di H_2O.

II. gr. 0,2676 di sostanza diedero gr. 0,6180 di CO_2 e gr. 0,1226 di H_2O.

	trovato I.	trovato II.	calcolato per $C_{10}H_9O_3N$
C %	62,98	62,98	62,82
H „	4,98	5,09	4,71

Pesi molecolari dell'est. α-ciano-β-furilidenacrilico.

(*In benzolo col met. ebull.*)

forma gialla (etil. sodico)	forma giallo-rossastra (piperidina)
sostanza = 1,139	sostanza = 0,890
solvente = 13,731	solvente = 12,302
Δ = 1,12	Δ = 1,02
trovato P.M = 197	trovato P.M = 190

P.M calcolato per $C_{10}H_9O_3N$ = 191

Alle osservazioni cristallografiche le due forme si sono dimostrate identiche.

Questa differenza di colore sulle forme degli esteri α-ciano-β-(3)-nitrofenilacrilico e α-ciano-β-furilidenacrilico, certamente non può essere dipendente da una diversa distribuzione degli atomi e dei gruppi nella molecola e non può attribuirsi perciò a stereoisomeria; ma non credo nemmeno che sia da tributarsi a impurità dei prodotti, perchè furono più e più volte purificati da varî solventi, senza che per questo potessero divenire identici.

IV.

Negli esempi seguenti, sostituendo la piperidina all' etilato sodico, non si ottiene prodotti di condensazione che presentino sensibili differenze.

Est. metileneterediossifenil-α-cianoacrilico, p. f. 105° identico a quello di Bechert.

Est. α-ciano-β-(4)nitrofenilacrilico, p. f. 169° perfettamente uguale a quello ottenuto da Fiquet.

Est. α-ciano-β-(4)ossimetilfenilacrilico, p. f. 85° identico a quello di Bechert.

Est. α-ciano-cinnamenilacrilico, p. 118° identico a quello di Fiquet.

Estere metilico dell' ac. α-cianocinnamico, p. f. 80°. Con aldeide benzoica e cianacetato metilico (pip. o etil. Na) risultò identico a quello di Fiquet.

L'estere α-cianocinnamico ed i suoi omologhi si combinano con est. acetacetico ed acetilacetone, in presenza di piperidina e di etilato sodico; ma di questi studi mi riserbo di parlarne in una futura memoria.

Pisa. Lab. di Chim. Farmaceutica della R. Univ. 15 Dicembre 1900.

Sopra la costituzione degli alcaloidi che si formano dagli indoli per azione dei joduri alcoolici;

Risposta al Signor K. Brunner

di G. PLANCHER.

Il Signor K. Brunner, in una nota inserita nell'ultimo numero di questo periodico (1), tenta di dimostrare che egli è stato il primo a sostenere la nuova formola della base di E. Fischer (2); il tentativo però non può dirsi riuscito, perchè sta il fatto che io avevo già, tre mesi prima di lui, risolta la quistione principale.

Le cose andarono così:

Occupato, da due anni, nel ricercare la costituzione degli alcaloidi che si formano dagli indoli colla metilazione, avevo acquistata la convinzione, che le dette basi non erano chinoline, come E. Fischer e gli altri che si erano occupati di questo argomento, avevano ritenuto; ma invece basi indoliche; e cercai di ottenere con un processo sintetico che notoriamente conducesse a corpi indolici una base $C_{11}H_{13}N$ di cui conoscevo le relazioni colla base di Fischer e dalla quale sapevo di poter ottenere quest'ultima per metilazione (3).

La sintesi riuscì e così pure la metilazione, e furono pubblicate nella "Chemiker Zeitung" il 19 Gennaio 1898. (4) K. Brunner, quantunque lavorasse in un campo assai vicino, nulla aveva fino allora pubblicato sulle basi in questione.

Quella sintesi fu il fatto decisivo ed io senza ripetermi rimando il lettore a quanto ho esposto succintamente nella Chemiker Zeitung ed altrove in modo più dettagliato (5).

(1) Gazz. chim. ital. XXXI, 1, 181.

(2) E. Fischer e Steche, Ann. d. Chem. 242, 353.

(3) Cöthener Chemiker Zeitung 1898, pag. 37 — vedi anche Berl. Ber. XXXI, 1488, 95. Rend. della R. Acc. dei Lincei, serie V, vol. VII. 275-282 e 816-324. Gazz. ch. it., XXVIII, I, 402; II, 30 e 418 e seguenti. — Ibidem XXX, II, 556.

(4) Cöthener Chemiker Zeitung 1898, p. 37.

(5) Berl. Ber. — Rendiconti dei Lincei — Gazz. chim. ital., luoghi citati. Plancher e Bettinelli, Rendiconti dei Lincei, serie V, vol. VII, 1° sem., 367.

Tuttavia è utile per maggiore chiarezza rilevare quanto segue:

Condensando il fenilidrazone del metilisopropilchetone ottenni la base $C_{11}H_{13}N$, (trimetilindolenina) e da essa per metilazione la base di E. Fischer, dopo aver dimostrato che essa stava in uno stretto rapporto colla predetta base perchè aveva già operato questo passaggio (¹).

$$\underset{\text{base di Fischer}}{C_{12}H_{15}N} \longrightarrow C_{12}H_{17}N \longrightarrow C_{11}H_{15}N \longrightarrow C_{11}H_{13}N$$

e gli analoghi nella serie delle basi etilate (¹).

$$\begin{tikzcd} C_{13}H_{17}N \arrow[r] & C_{14}H_{19}N \arrow[r] & C_{13}H_{19}N \end{tikzcd}$$

tutti o noti precedentemente o annunziati da me nella nota in cui esposi la sintesi.

Nessuno vorrà credere che io non avessi la convinzione che la base $C_{11}H_{13}N$ fosse un corpo indolieo, perchè, altrimenti, non sarei ricorso alla condensazione di un fenilidrazone chetonico, nè l'avrei chiamata indolenica!

Con questo la quistione essenziale della struttura di tutti gli alcaloidi provenienti dall'indolo per alchilazione, dei quali la base di Fischer è soltanto un esempio era risolto; ed il Brunner nulla aggiunse, perchè il 16 Marzo 1898 non seppe fare di meglio che ripetere la mia stessa sintesi, colla inconcludente variante di aver impiegato, per arrivare direttamente alla base di Fischer, il metilfenilidrazone del metilisopropilchetone, mentre io avevo impiegato il fenilidrazone e poscia avevo metilato.

Ora sembra a me assai strano, che si pretenda di aver fatto cosa nuova, non solo, ma di aver per primo risoluto un problema di chimica organica, ripetendo una reazione già nota, coll'unica variante di impiegare in luogo della fenilidrazina il suo derivato metilico.

Può essere che il Brunner abbia avuto in mente di eseguire la

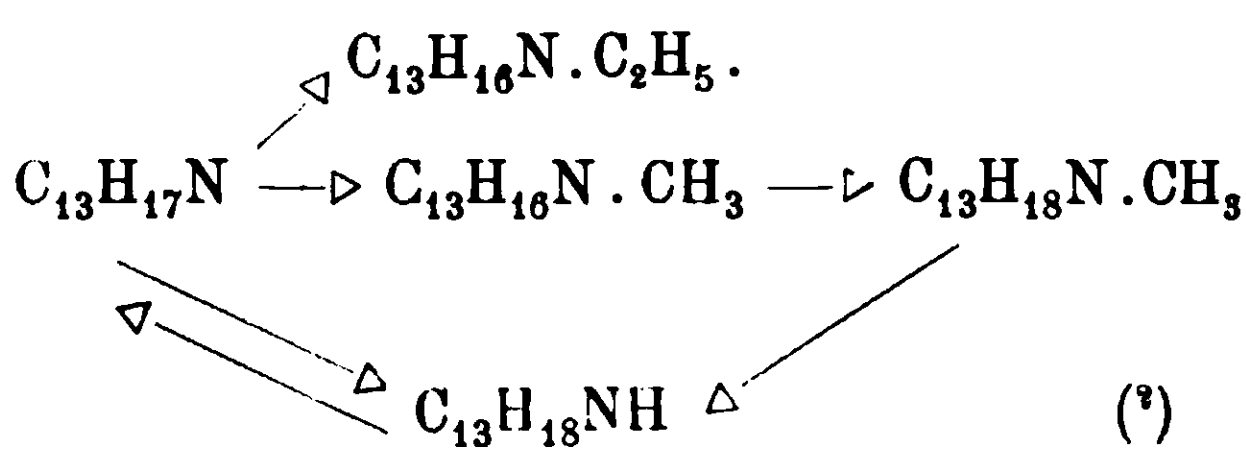
(¹) Cöthener Chen. Zeitung 1898, pag. 37.

detta sintesi prima di avere letta la mia pubblicazione della Chemiker Zeitung, ma certamente l'apparenza stà contro di lui, e senza esser maligni vien fatto di supporre il contrario.

Del resto il Signor Brunner stesso riconosce che la questione era già risolta prima del suo intervento, perchè nella nota che seguì la mia prima pubblicazione della Chemiker Zeitung, scrive: " Weniger sicher scheint mir dies durch die von Plancher ausgeführte Synthese der Fischer'schen Base erwiesen zu sein, denn Plancher erhielt diese Verbindung erst durch Einwirkung von Iodmethyl unter Druck aus einen nach meinen Verfahren aus dem Methylisopropylphenylhydrazon gevonnenen Indolderivat „ (1).

Da ciò risulta che Brunner stesso riteneva allora che io avessi già provata la cosa, ma che soltanto la mia dimostrazione fosse meno sicura (sicher) della sua. Dopo tale dichiarazione è assai strana la rivendicazione che ora vuol fare contro di me.

In quanto alla obbiezione che fa per la metilazione io ho dimostrato che essa non ha valore alcuno; prima di tutto perchè è una reazione di cui conoscevo bene gli effetti in quanto che avevo già trasformata allo stesso modo la base etilata $C_{13}H_{13}N$, in derivati perfettamente analoghi alla base di Fischer e da uno di questi avevo riottenuta la base primitiva.



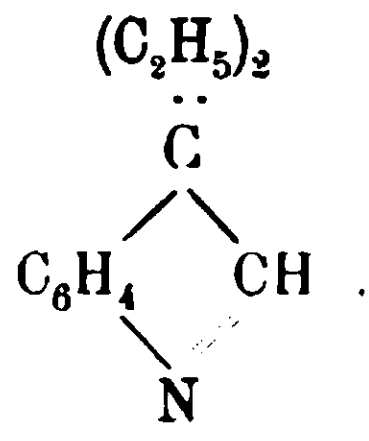
(2)

ed avevo escluso che ciò facendo avvenisse l'allargamento del nucleo.

Era poi evidente, almeno per me, che se l'indolenina

(1) Borl. Ber., 31, 614.

(2) Ciamician e Plancher, Gazz. chim. it. XXVII, 1, 401-403. — G. Plancher, Cöthener Zeitung, loco citato. Gazz. chim. it. XXVIII, II, 337; I, 409.



(1)

dava per metiiazione il dietilmetilindolinolo, la sua omologa $C_{11}H_{13}N$ da me preparata doveva fare in via transitoria altrettanto, per eliminare poscia una molecola d'acqua.

Il riserbo che mi sono imposto nella nota della Chemiker Zeitung, era ispirato prima di tutto dalla grande considerazione che ho degli autori che si erano occupati di questa questione prima di me, credendomi già abbastanza protetto da eventuali collisioni in quantocchè la noticina conteneva già tutti i fatti che mi servivano a sostenere la formola (2).

Nella nota che fu stampata nei " Berichte „ (3) ho dichiarato di non ritenere la questione completamente decisa, perche il mio studio oltrechè la base di Fischer comprendeva tutte le basi di analoga provenienza, e conoscevo dei fatti, alcuni allora già pubblicati altri non ancora, che a Brunner potevano essere ignoti, i quali non si spiegavano bene ancora, colla nuova formola. Queste difficoltà non le ha rimosse Brunner, rimasero anche dopo la sua memoria e le ho tolte io in seguito (4). Le esperienze che ho ese-

(1) Cöthener Chemiker Zeitung, loco citato. Gazz. chim. it. XXVIII, II, 837-340 e II, 424.

(2) Per debito di coscienza alla rivendicazione del dott. Plancher devo fare la seguente dichiarazione:

Sul principio del 1898 mentre io per gravi ragioni di salute mi trovava fuori di Bologna, il Plancher mi mandò un suo lavoro manoscritto in cui esponeva oltre ai fatti qui accennati anche le conclusioni a cui quei fatti direttamente conducevano, e però anche la nuova formola della cosidetta, base di Fischer. Dovendo allora evitare ogni occupazione e però non potendo esaminare le nuove conclusioni a cui il Plancher era arrivato, gli risposi che non credevo urgente la pubblicazione della Memoria, tanto più che a me sembrava essere questo un argomento di cui non era a temersi che altri avessero occasione di occuparsi.

Fu così che il dott. Plancher si limitò a fare una breve comunicazione nella Chemiker Zeitung. Intanto venne inaspettata la Memoria di K. Brunner nei " Berichte „ ed il Plancher dovette affrettarsi a pubblicare dettagliatamente quello che già da molto tempo aveva trovato e che in sunto si trova nella breve nota della Chemiker Zeitung.

G. Ciamician

(3) Beri. Ber. XXXI, 1488.

(4) „ „ „ 1493-95, Rendiconti dei Lincei, serie V, voi. IX, 1° som., 115 e seguenti.

guite subito dopo quelle inserite nella Chemiker Zeitung [1] non miravano affatto a risolvere de' miei dubbi personali, ma bensì a ribattere tutte le obbiezioni che potessero da altri venire.

Resta quindi provato che io ho trovato per primo un fatto che dimostra che la base di Fischer non è un derivato della chinolina, ma bensì dell'indolina. Ciò anche a parere di Brunner [2] è l'essenziale della questione; epperò ogni ulteriore discussione in proposito diventa oziosa.

Bologna — Laboratorio di Chimica Generale della R. Università.

(1) Beri. Ber. XXXI, 1492.

(2) Gazz. Chim. it. XXXI, 1, 182.

Eterificazione per mezzo dei sali inorganici;

di G. ODDO

(*Giunta il 12 dicembre 1900*).

L'eterificazione di alcuni alcooli e specialmente dell'etilico per l'azione dei sali inorganici è stata diverse volte osservata, ma mai sottoposta ad uno studio metodico tale da ricavarne metodi di preparazione e criterî d'indole generale.

Si potrebbe risalire sino a Basilio Valentino per annoverare le prime esperienze: egli, distillando il suo cloruro di antimonio con alcool, otteneva un liquido di odore particolare che impiegava come farmaco.

Scheele (1) raggiunse il medesimo risultato col cloruro di bismuto. Fu però Defosse il primo a descrivere esattamente che nell'azione di un sale inorganico — il fluoruro di boro — sull'alcool etilico si forma etere.

Per analogia fu studiato anche il comportamento del fluoruro di silicio; ma, quantunque a queste ricerche siano legati i nomi di Berzelius, Liebig, Wöhler (2) ed altri, i risultati ai quali si pervenne furono negativi.

Masson nel 1838 (3) riscaldando un miscuglio di alcool etilico e cloruro di zinco a 130°, notò la formazione dell'etere, assieme ad altri prodotti. Marchand (4) nello stesso anno, confermato questo lavoro, dimostrò che anche il cloruro stannoso eterifica l'alcool etilico e così pure, ma debolmente, il fluoruro di silicio, malgrado le asserzioni dei chimici predetti.

Anch'egli però incorse in un errore, negando tale proprietà ai cloruri stannico e ferrico; mentre poco più tardi Kuhlmann (5) descrisse che quest'ultimo sale agisce sull'alcool in modo diverso,

(1) Mémoires de Chimie, t. li, 112.

(2) Pogg. Ann. XXIV, 171.

(3) Comp. Rend. VI, 198; Berzelius Jahr. XIX (1839), 501.

(4) Journ. f. pract. Ch. XIII, 482 e 499 e Berzelius Jahr. XIX, 511.

(5) Ann. d. Chemie. Pharmacie, XXXIII, 97 e 192 e Berz. Jahr. 1841, 895.

secondo le proporzioni nelle quali i due corpi si mescolano, formandosi in alcuni casi soltanto cloruro di etile e in altri anche dell'etere etilico, oltre ad acido cloridrico e perossido di ferro. Risultati negativi ottenne alla sua volta con i cloruri di arsenico e di alluminio.

Doebereiner (1) trovò che anche il cloruro ferroso anidro decompone l'alcool assoluto in etere ed acqua a temperatura poco elevata; e Berthelot finalmente (2) che col cloruro di calcio ciò avviene soltanto a 300°, e col cloruro di stronzio a 360°.

Si svolge in seguito nella letteratura il periodo classico della discussione tra Mitscherlich, Berzelius, Rose, Liebig, Graham ed altri minori sul meccanismo dell'eterificazione e la formola di costituzione dell'etere periodo, che, possiamo dire, finisce nel 1852 con i celebri lavori di Williamson; sebbene sia stato preso allora in esame principalmente il processo per mezzo dell'acido solforico, vedremo che qualcuno si occupò anche dell'azione dei sali sull'alcool etilico; ma nessun fatto nuovo fu raccolto; finchè un'osservazione accidentale del 1854 (3), sulla formazione di etere etilico nell'azione dell'ioduro di mercurio sull'alcool a 240°, non abbia indotto Reynoso ad intraprendere un esteso lavoro, che possiamo dire veramente sistematico, sull'azione degli acidi cloridrico, bromidrico, iodidrico e solforico, e di molti sali sull'alcool etilico, che pubblicò nel 1856 (4). In esso egli riuscì a dimostrare che alla temperatura di 240° in tubi chiusi e con riscaldamento prolungato per 7-8 ore, gli acidi predetti, anche se adoperati in piccola quantità e i cloruri di manganese, cobalto, nichel, cadmio, ferro (ossidulo), stagno, rame (al minimo), mercurio (al massimo), i cloridrati di morfina e di cinconina, il bromuro e l'ioduro di cadmio, il bromuro di mercurio e inoltre i solfati di magnesio, manganese, ferro, zinco, cadmio, cobalto, uranio, nichel, rame e alluminio e i solfati doppi di alluminio e potassio o ammonio, ferro o cromo e potassio hanno la proprietà d'eterificare l'alcool etilico.

Malgrado però queste ricerche lo studio dell'eterificazione de-

(1) Gmelin, Handbuch der Chemie, IV, 590.
(2) Ann. Chimie Physique XXXVIII, 60.
(3) Ann. Chimie Physique 1855, 475; Berzelius Jahr. 1854, 559.
(4) Ann. Chimie Physique 1855, 885; Berzelius Jahr., 1856, 564.

gli alcooli per l'azione dei sali venne di nuovo abbandonato e potremmo dire quasi del tutto; evidentemente sia a causa delle grandi difficoltà che si dovevano superare per ottenere dei tubi resistenti alle pressioni elevate che si raggiungono a 240°, sia per lo scarso rendimento; mentre al contrario, eliminata, come vedremo, ogni indagine a scopo teorico, la preparazione degli eteri per i primi termini delle serie sino al propilico riusciva molto facilmente e con metodo continuo per mezzo dell'acido solforico; e per gli altri la reazione di Williamson (1) dell'azione dell'ioduro dell'alchile sugli alcoolati alcalini si prestava a fornire e senza grandi disagi qualunque termine, compresi gli eteri misti.

Con quest'ultimo metodo da Dobriner (2) e da qualche altro vennero preparati molti eteri della serie grassa, oggi conosciuti, quantunque spesso con rendimenti scarsi; e il lavoro di Reynoso non si trova del tutto o solo fugacemente e erroneamente accennato anche nei trattati più voluminosi, come quello di Beilstein (3).

Nella serie aromatica pochissimi eteri sono stati descritti, manca perciò nei trattati un capitolo speciale su questa classe di corpi. Il primo termine, l'etere benzilico, fu ottenuto da Cannizzaro (4), riscaldando l'alcool benzilico con anidride borica. Egli dimostrò che avvengono due azioni successive: tra 100-120° si forma etere, e a temperatura superiore una sostanza resinosa, alla quale attribuì allora la formola $C_{28}H_{12}$. Osservò che anche l'anidride fosforica sembra si comporti ugualmente, però, impiegando questa sostanza, o agitando l'alcool benzilico con acido solforico ordinario, o riscaldando con cloruro di zinco, riuscì ad isolare soltanto l'idrocarburo resinoso.

Un'osservazione molto interessante si deve a Fileti (5): preparando l'alcool cuminico per l'azione della potassa alcoolica sull'aldeide corrispondente spesso, invece del prodotto cercato, ottenne l'etere cuminico; ed, indagando la causa di questo fatto, fu condotto a concludere (6) che l'etere " si forma quando si tenta di di-

(1) Jouro. pract. Chemie 52 (1851) 336 e 55 (1852) 257.
(2) Liebig's Annalen 245, 1.
(3) Voi. I, 293 (III Aufl.).
(4) Liebig's Annalen 92, 115.
(5) Gazzetta chimica italiana XIV, 496.
(6) ibidem, pag. 497.

stillare l'alcool cuminico *in presenza di quantità anche piccolissime di sostanze minerali estranee.* „

Quali possano essere queste sostanze minerali egli non dice.

Vedremo però come questa asserzione, in gran parte esatta, ricavata da esperienze eseguite soltanto con tracce di acido solforico o di cloruro di zinco, non sia così assoluta, come potrebbe sembrare e debba subire delle interessanti restrizioni.

Osservazioni simili a quelle di Fileti furono pubblicate da Errera (1) con gli alcooli parabromo- e paraclorobenzilico; ma anche egli si limitò a studiare l'azione dell'acido solforico, dell'anidride borica e del cloruro di zinco.

Si trovano inoltre nella letteratura parecchi accenni su alcooli che si mostrano molto sensibili rispetto alle sostanze inorganiche, come il furfurilico (2), senza nulla di preciso.

Come si vede, da quanto ho esposto sommariamente, le nozioni che si hanno sull'azione dei sali metallici sugli alcooli sono molto limitate e non connesse; e a ciò si deve se non sono state tenuto finora quasi in nessuna considerazione.

Anch'io fui condotto incidentalmente a questo studio: volendo ottenere dell'alcool benzilico anidro, vi aggiunsi un po' di solfato di rame disidratato, che aveva a disposizione e lo distillai su di esso: osservai che incominciò subito un'abbondante separazione di acqua e quando questa cessò di passare, la temperatura salì rapidamente sino a 270°; la porzione principale distillò tra 290 - 300° ed era etere benzilico.

Studiando le condizioni nelle quali esso si era formato, estendendo lo studio ad altri sali inorganici e ad altri alcooli e coordinando tutte quelle notizie disparate, che finora si avevano, sono riuscito a generalizzare una serie di fatti con leggi quasi costanti, che mi hanno anche condotto a studiare di nuovo la quistione sui varî meccanismi per mezzo dei quali si possa compire l'eterificazione.

Le mie esperienze furono continuate anzitutto sugli alcooli benzilico e cuminico; compiuta questa parte, pensai di estendere il lavoro agli alcooli della serie grassa. Conobbi allora le ricerche

(1) Gazzetta chimica italiana, 1888 p. 240, e 242.

(2) Liebig's Annalen, 272, 293.

di Reynoso sull'alcool etilico. Però mentr'egli si era limitato soltanto a quest'alcool e, operando alla temperatura troppo elevata di 240°, non aveva potuto bene apprezzare le grandi differenze esistenti nell'azione dei diversi sali, io estesi lo studio a tutti gli alcooli alifatici che potei procurarmi, e per la temperatura rimasi attorno al limite assegnatomi dal punto d'ebollizione dell'alcool benzilico cioè 200°, per potere ottenere dei fatti paragonabili. E il lavoro così sistematicamente compito fu ricco di risultati.

Nel descrivere ora le mie esperienze seguirò invece l'ordine logico, parlando prima dell'eterificazione degli alcooli della serie grassa e poi di quelli della serie aromatica.

Serie grassa. — Tutti gli alcooli saturi primarii di questa serie vengono eterificati da alcuni sali inorganici dei metalli pesanti, se si riscaldano in presenza di essi, talvolta anche di piccola quantità, a 200°.

Gli alcooli da me studiati sono il metilico, l'etilico, il propilico, il butilico normale, l'isobutilico, l'isoamilico, l'eptilico e l'ottilico normali e il cetilico.

Per i primi sei, nei quali ottenni l'eterificazione soltanto in tubi chiusi, impiegai il solfato di rame, il solfato stannoso, il cloruro ferrico e il cloruro di zinco, sali dei quali aveva dimostrato la grande energia d'azione nello studio degli alcooli della serie aromatica; sugli altri tre, nei quali l'eterificazione si compie a pressione ordinaria, feci agire anche altri sali, che credetti più opportuni a completare il parallelismo col comportamento degli alcooli benzilico e cuminico; ma ritenni superfluo cimentarne molti, come aveva fatto nella serie aromatica, riuscendo facile, in seguito a questo studio, prevedere per i singoli termini alifatici l'azione dei sali che non aveva adoperato.

Per l'alcool metilico, poichè i tubi esplodevano a 200°, ho limitato il riscaldamento a 170°, e per l'etilico a 180°.

La quantità di sale variava dal 10 al 100 %. Un risultato che non era da attendersi, rispetto specialmente al comportamento di altri sali, ricavai col cloruro di zinco: è convinzione generale sia un energico disidradante: ebbene, nessuno degli alcooli cimentati, eccettuato per piccolissima parte il cetilico, viene da esso

modificato con concentrazioni del 10 % e anche più e per un riscaldamento a 200° di 24 ore. Quando ci avviciniamo al rapporto di 100 % la temperatura di 200° è troppo elevata, perchè si ottengono soltanto idrocarburi non saturi o i loro polimeri e l' eterificazione si osserva, come aveva trovato Masson, per l'alcool etilico a temperature inferiori.

Il solfato di rame, specialmente se anidro, eterifica tutti gli alcooli; ma al 10 % molto lentamente; più rapidamente, e per alcuni termini con buon rendimento, al 100 %.

Il solfato stannoso e il cloruro ferrico anche al 10 % eterificano molto rapidamente tutti gli alcooli, accettuato l' isobutilico, col quale dànno l'idrocarburo non saturo.

Dallo studio comparativo un primo fatto interessante emana con evidenza, che possiamo enunciare nel seguente modo:

La sensibilità degli alcooli a lasciarsi eterificare aumenta col crescere della loro grandezza molecolare.

Ciò risulta dal rendimento in etere dei diversi alcooli, impiegando il medesimo sale e dal fatto che vi hanno dei sali i quali non eterificano alcuni alcooli, bensì gli omologhi superiori nelle medesime condizioni di massa e di temperatura.

Difatti l' alcool metilico passa inalterato per tubi ripieni di solfato di rame anidro e riscaldati a 205° e anche a 240°; Invece l'etilico dà piccole quantità di etere oltre che di etilene. A 200° in tubi chiusi e con un riscaldamento prolungato per 48 ore col solfato di rame anidro e 24 ore col solfato stannoso o il cloruro ferrico, il rendimento in etere va successivamente aumentando dall'alcool propilico all' isoamilico dal 30-40 % sino all' eterificazione completa.

Per questo fatto era da prevedere che, impiegando alcooli superiori i cui punti d' ebollizione si avvicinassero ai 200°, l'eterificazione si potesse compire anche a pressione ordinaria e con una certa rapidità.

L' esperienza confermò pienamente la mia previsione: facendo bollire a ricadere alla pressione atmosferica gli alcooli eptilico normale (p. e. 175°,8) e ottilico normale (p. e. 195°,5), per circa due ore con un decimo del loro peso di cloruro ferrico o solfato stannoso, riuscii a trasformarli quasi completamente negli eteri. Avvenne ciò pure, ma con minore rendimento, impiegando il sol-

fato di rame anidro; mentre invece il cloruro stannoso e il solfato ferroso ammonico non eterificano l'alcool eptilico, si bene ma lentamente, l'ottilico; e i cloruri di magnesio o di alluminio e i solfati di nichel o di zinco non eterificano nemmeno l'alcool ottilico.

Nè è da attribuire questa diversità di comportamento alla piccola differenza nel punto di ebollizione dei due alcooli; per dimostrare ciò io ho eseguito esperienze inverse: ho riscaldato alcool eptilico in tubi chiusi con cloruro stannoso o con solfato ferroso ammonico a 196^0 per 4 ore ed ho riottenuto tutto l'alcool inalterato; mentre viceversa, riscaldando l'alcool ottilico semplicemente sino a 176^0 a bagno d'olio con i medesimi due sali, avvenne sempre l'eterificazione, sebbene parziale.

L'alcool cetilico o essadecilico non sfugge a questa legge: anch'esso si eterifica per l'azione dei sali inorganici. Paragonandone il comportamento con l'ottilico, troviamo che si mostra più sensibile: difatti col solfato stannoso o il cloruro ferrico avviene il fenomeno anche a 100^0 e in breve tempo, mentre per l'alcool ottilico s'impiegano delle ore. Se però si considera che la sua molecola contiene un numero di atomi di carbonio doppio di quella dell'ottilico, si trova la differenza non così notevole, come si sarebbe potuto ritenere a priori. Ciò risulta evidente dallo studio dell'azione dei cloruri di magnesio, alluminio, zinco, stagno (al minimo) e dei solfati di zinco, ferroso-ammonico e nichel, il cui comportamento differisce di poco o affatto da quello che spiegano sull'alcool ottilico.

È da ritenersi quindi che la grandezza molecolare nell'aumentare la sensibilità degli alcooli rispetto ai sali non agisca soltanto per numero grezzo di atomi di carbonio, bensì per delle condizioni storiche speciali che si vanno determinando nelle molecole, col crescere del loro numero. Ciò risulterà evidente dal confronto con gli alcooli della serie aromatica. In relazione intima con questo sta il seguente altro fatto:

L'andamento della reazione è influenzato dalla presenza di catene collaterali vicine all'ossidrile alcoolico.

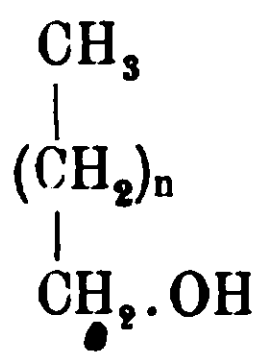
Tal'influenza emana dal comportamento dell'alcool isobutilico e un po' anche dell'isoamilico.

Difatti, come ho avuto occasione di accennare, il primo di questi alcooli, trattato a 200° con solfato di rame anidro, dà al solito l'etere isobutilico, assieme a piccola quantità d'isobutene; invece con cloruro ferrico o solfato stannoso nel rapporto 10 : 1 fornisce esclusivamente diisobutene e nessuna traccia di etere.

A che cosa è da attribuire questa apparente irregolarità?

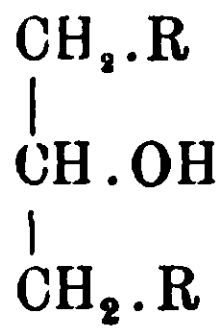
Io credo mi appresti il modo per interpretarla lo studio contemporaneamente eseguito sugli alcooli secondarii [1] i quali tutti per l'azione dei sali inorganici dànno esclusivamonte e con una certa facilità l'idrocarburo non saturo corrispondente.

Se consideriamo le molecole degli alcooli primari normali:



in esse l'ossidrile terminale è libero di muoversi, influenzato soltanto dalla lunghezza maggiore o minore della catena e dalla posizione sterica reciproca che quei diversi atomi, liberi anch'essi di ruotare, possono assumere.

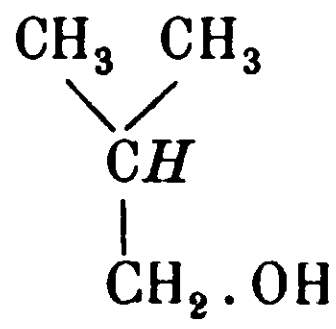
Negli alcooli secondarii invece, di cui mi limito a rappresentare il tipo più semplice:



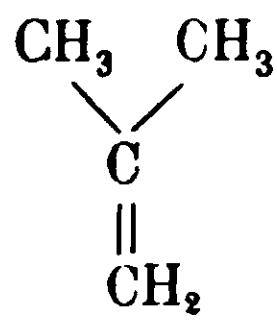
le due catene carbonate collaterali rendono meno liberi i movimenti dell'ossidrile, o, ciò che è lo stesso, gli comunicano una tensione maggiore che negli alcooli primarî ad uscire da quell'aggruppamento atomico. Non appena quindi si rompe con un mezzo un po' brusco l'equilibrio di quella molecola, esso sfugge per intero, trascinandosi un altro atomo d'idrogeno.

[1] Questo lavoro verrà pubblicato in una prossima memoria. Alcuni risultati, assieme ad una parte di queste ricerche sugli alcooli primarî, furono da me comunicate nel luglio scorso al Congresso di chimica pura, riunitosi a Parigi.

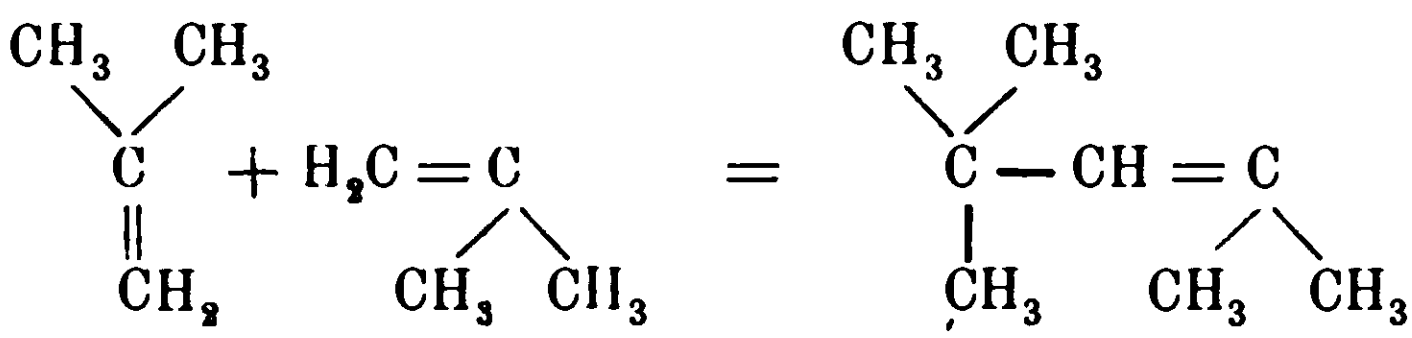
Lo stesso fenomeno si ripete, a mio credere, nell'alcool isobutilico:



In esso l'ossidrile terminale per la ragione esposta subisce poco l'influenza dell'isopropile, che però è superiore sempre di quella del propile; ma quest'influenza viene esercitata pure e notevolmente sull'atomo d'idrogeno metinico vicino dalle tre catene carbonate attaccate all'atomo di carbonio al quale è legato, e che ho voluto segnare in corsivo: esiste dunque anche in questo atomo una certa tensione ad uscire da quella posizione; ciò avviene quando si rompe l'equilibrio della molecola, e l'ossidrile, il quale fra tutte le altre parti ne ha la maggior tendenza, viene trascinato, per formare acqua, in modo quasi reciproco al caso precedente. Si forma l'isobutene:



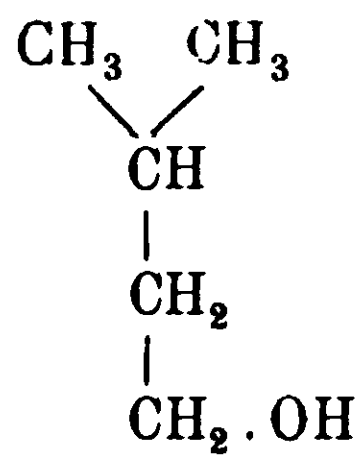
il quale per l'azione dei medesimi sali si condensa in diisobutene:



Quindi le due formole:

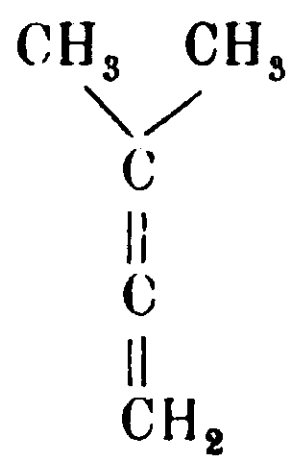
pur essendo strutturisticamente molto diverse, stericamente per ragioni d'equilibrio sono presso a poco equipollenti e si comportano quasi allo stesso modo rispetto ai sali.

Un'interessante conferma di tutta questa interpretazione ho ricavato dallo studio dell'alcool isoamilico:



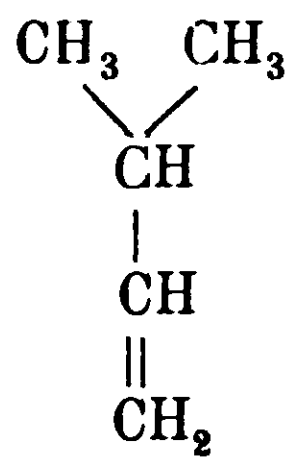
Quivi l'ossidrile è poco influentato dall'isobutile, ed evidentemente meno che l'alcool isobutilico dall'isopropile; e inoltre l'idrogeno metinico è situato alla distanza 1 : 3. Trova pertanto spiegazione il fatto che nell'azione di tutti i sali, il fenomeno principale che si svolge è l'eterificazione.

Ma impiegando il solfato stannoso sono riuscito a constatare anche la formazione di piccolissima quantità di dimetilallene:



Come e perchè esso si è prodotto?

Il ragionamento che ho esposto ci permette, io credo, di darne l'interpretazione completa: nella prima fase della reazione per l'influenza, per quanto piccola, dell'isobutile, oltre all'etere si forma, pure in piccolissima misura, isoamilene:



Ma, trovandosi in questa molecola due idrogeni metinici vicini, per la loro tensione ad uscirne, riducono facilmente il solfato stannoso in condizioni nelle quali altri corpi, che non li contengono, non lo modificano affatto e si ottiene perciò come prodotto ultimo il dimetilallene e non l'isoamilene originario o per ossidazione l'isopropilacetilene.

Altri casi non ho potuto studiare finora [1] perchè gli omologhi superiori conosciuti del tipo degli alcooli isobutilico o isoamilico non si trovano in commercio e la loro preparazione richiede dei mezzi, che non mi consente il laboratorio, da me diretto.

In questo indirizzo però anche per altre sostanze si presenta un campo esteso di ricerche, promettenti di risultati di non poco interesse; ritornerò ad occuparmene con lavori speciali [2].

•

Serie aromatica. — Essendo stati, come ho detto, i primi alcooli che sottoposi allo studio, ho eseguito su di essi ricerche numerose e metodiche sull'azione dei diversi sali.

Descriverò per ora soltanto il comportamento degli alcooli benzilico e cuminico, che ho potuto avere da Kahlbamn ed ho preparato in parte in laboratorio.

L'esperienze furono eseguite a ricadere a pressione ordinaria (temp. rispettivamente 207° e 242°); e per il cuminico inoltre ho riscaldato a bagno d'olio a 200°.

La durata della reazione, secondo i sali impiegati, variò da pochi minuti a parecchie ore.

(1) Nel vol. I del Beilstein, pag. 109, III Aufl., è detto "Primäre Alkoholen von der Form. $N_2.CH.CH_2OH$ oder $R.C.CH_2OH$ sowie Haloïdester $R_2.CH.CH_2I$ und $R_2.C.CH_2I$ spalten viel leichter Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} ab, als Alkohole $R.CH_2.CH_2OH$ oder Haloïdderivate $R.CH_2.CH_2I$. — E. Sokolow,)I(, 19, 204 „. Però nè nei Berichte, nè nel Bulletin, i due giornali con riassunti che possiedo in laboratorio, sono riuscito a trovare alcun cenno di questa memoria, mentre se ne trovano anteriori o posteriori del medesimo chimico. Sarebbe stato interessante poter vedere i casi studiati e le condizioni nelle quali si è messo lo sperimentatore, come anche per quali trasposizioni da corpi dei tipo $R_3.C.CH_2OH$ o $R_3.O.CH_2I$ si arrivi a idrocarburi C_nH_{2n}.

(2) Tutto m'induce a ritenere che anche nell'idrogeno imidico, specialmente in quello con l'azoto legato a due catene carboniche o ad una catena carbonica ed un altro atomo di azoto esista la medesima tensione.

Cercherò di dimostrarla con apposite ricerche, che spero poter intraprendere quanto prima.

I fatti osservati sono i seguenti:

1°) Tutti gli ossidi e gl'idrati inorganici con carattere basico (Na_2O, CaO, ZnO, KOH, $Fe(OH)_3$, $Sn(OH)_2$) anche per prolungata ebollizione con i due alcooli predetti non li eterificano. Sb_2O_3 e As_2O_3 li eterificano lentamente, riducendosi in parte; mentre al contrario P_2O_5 li eterifica molto rapidamente, pure adoperandone tracce.

2°) Tra i cloruri riescono del tutto inattivi quelli dei metalli alcalini o alcalino terrosi; il cloruro di nichel tende a provocare condensazioni più complesse dell'eterificazione; il cloruro d'argento lascia inalterato l'alcool benzilico ed eterifica bene il cuminico; il cloruro magnesiaco è il termine che eterifica più lentamente; eterificano bene, ma non molto rapidamente, i cloruri di cadmio, mercuroso e mercurieo, di cobalto e inoltre il cloruro di iodio; più celermente i cloruri di rame, alluminio, antimonio e il protocloruro di zolfo; e molto celermente i cloruri di zinco, stannoso e stannico e ferrico.

L'eterificazione avviene, ma molto lentamente, sia con l'alcool benzilico che col cuminico, impiegando acido cloridrico soltanto o cloruro di benzile.

L'acido solforico puro al contrario, anche se diluito e in piccolissima quantità eterifica molto rapidamente i due alcooli, mentre tra i solfati riescono del tutto inattivi, anche se anidri, quelli dei metalli alcalini e alcalino terrosi; il solfato di magnesio lascia inalterato l'alcool benzilico ed eterifica lentamente il cuminico; lo stesso avviene col solfato di manganese, il quale provoca inoltre delle condensazioni più complesse. Agiscono lentamente, eterificando, i solfati di zinco, cadmio, cobalto, nichel e ferroso e i solfati doppî di manganese e ammonio, ferroso e ammonico, alluminico potassico, cromico potassico; rapidamente il solfato di rame e di alluminio; e molto rapidamente il solfato stannoso.

Tra gli altri sali ho osservato che l'ioduro di zinco agisce in tutte le condizioni come il cloruro di nichel, provocando delle condensazioni complesse, il bromuro piomboso è inattivo, il nitrato di nichel ossida e sono inattivi il fosfato bisodico e i carbonati anche dei metalli pesanti.

L'alcool cuminico, come si sarà osservato da quanto ho esposto, è più sensibile all'azione dei sali del benzilico: persiste

quiudi costante la legge dell'aumento della sensibilità col crescere della grandezza molecolare.

Gli alcooli della serie aromatica, in confronto con quelli della serie grassa contenenti il medesimo numero di atomi di carbonio, riescono molto più sensibili all'azione dei sali; difatti con quelli attivi come il cloruro ferrico e il solfato stannoso affinchè si compia la reazione per l'alcool eptilico normale e anche con l'ottilico, si richiedono delle ore e una certa quantità di reattivo, mentre anche con l'alcool benzilico l'eterificazione avviene in pochi istanti e con tracce di sale; e inoltre i cloruri di zinco, magnesio, il solfato di zinco etc. non eterificano gli alcooli eptilico e ottilico, mentre eterificano bene il benzilico. Lo stesso è da ripetere per l'alcool cetilico.

Coordinando questi numerosi fatti raccolti, ai due enunciati precedenti sul modo come varia la sensibilità, che vengono confermati, ne possiamo aggiungere un terzo nel comportamento dei sali:

Sono adatti a provocare l'eterificazione degli alcooli primarii saturi i sali dei metalli pesanti, oltre quelli di magnesio, con radicale acido energico e più specialmente quelli che hanno la tendenza a fornire sali basici. Riescono invece del tutto inattivi alla temperatura media di 200⁰ tutti i sali neutri dei metalli alcalini e alcalino-terrosi, anche se anidri, oltre gli ossidi, gl'idrati basici, e i carbonati.

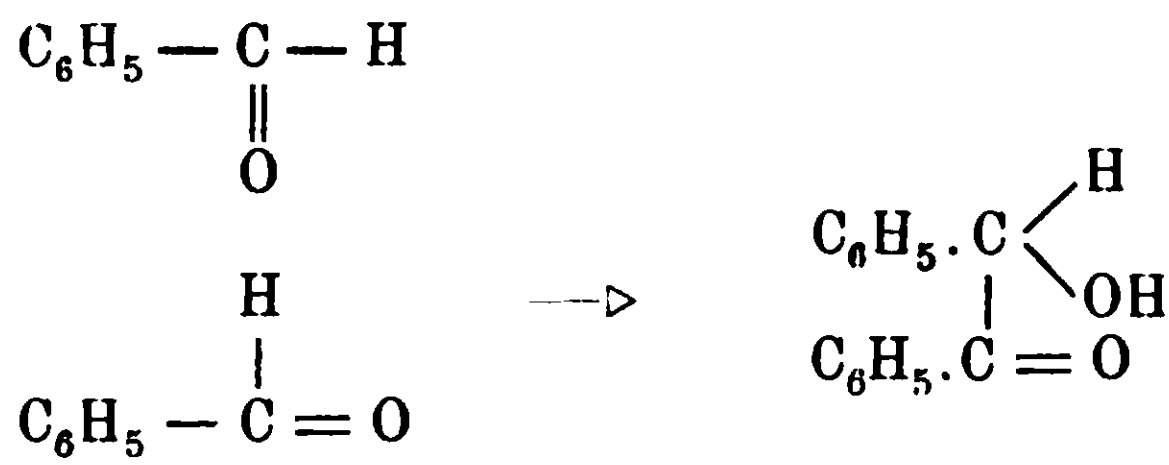
Prima di venire alla discussione sul meccanismo d'azione dei sali darò qualche notizia sugli eteri studiati.

È noto, per i lavori citati di Cannizzaro, Fileti, Errera ed altri, che gli eteri della serie aromatica hanno tendenza a scindersi per azione del calore in aldeide e idrocarburo:

$$\begin{matrix} R.CH_2 \\ R.CH_2 \end{matrix}\!\!>O = R.CH_3 + R.CHO$$

Io ho osservato che questa decomposizione avviene più facilmente in presenza di sodio; però mentre l'idrocarburo resta inalterato, l'aldeide subisce altri processi. E così, con l'alcool benzilico si ot-

tiene toluene, benzoina $C_6H_5.CH.OH.CO.C_6H_5$ e poco acido benzoico. La benzoina si forma evidentemente per condensazione dell'aldeide benzoica, prodottasi nella prima fase della reazione, come avviene per l'azione del cianuro di potassio:



e l'acido benzoico per ossidazione dell'aldeide, quantunque abbia fatto compire la reazione in corrente d'idrogeno.

Similmente basta riscaldare un poco l'etere cuminico con sodio anche in tubo da saggio per scinderlo.

Nella serie grassa è stata osservata tale decomposizione in alcuni eteri alogenati, cioè nell'etere etilico perclorurato $(C_2Cl_5)_2O$ che, secondo Malaguti [1], per distillazione si scinde in essacloroetane (C_2Cl_6) e aldeide perclorurata $CCl_3.COCl$; e pare avvenga anche nell'etere metilico perclorurato $[(CCl_3)_2O]$, poichè Regnault [2] ne trovò la densità di vapore metà del calcolato.

Molto elegante è quella che ho osservata io con l'etere cetilico: se si tenta di distillarlo, regolando la temperatura, si può raccogliere gran parte del prodotto quasi a punto d'ebollizione costante di 270°; però esso non è più l'etere, ma un miscuglio di cetane o essadecane e aldeide cetilica. Anche questo processo vien reso più facile per l'azione del sodio.

Invece gli altri eteri alifatici, che ho studiato, si possono distillare a pressione ordinaria senza alcun'alterazione e soltanto gli eteri eptilico ed ottilico, se si fanno ricadere sul sodio in corrente d'idrogeno, danno tracce d'idrocarburo e di aldeide, per la nota scissione che incomincia; ma la maggior parte del prodotto rimane inalterato.

I termini inferiori sino all'isoamilico si possono far ricadere sul sodio, specialmente se in corrente d'idrogeno, e restano inalterati.

(1) Ann. Chimie Physique [3] 16, 4.
(2) „ „ „ [2] 71, 403.

Concludendo: col crescere della grandezza molecolare e della complessività eterica della formola, mentre aumenta la sensibilità degli alcooli nel dare eteri, diminuisce la stabilità degli eteri medesimi.

Per altre notizie che ho ricavato sui singoli termini si vegga nella parte sperimentale.

Meccanismo d'azione nei varî processi d'eterificazione

Ciò che esiste nella letteratura su quest'argomento risale a circa cinquant'anni addietro: fu ricca d'ipotesi allora la disputa, ma non è opportuno esumarle tutte ed entrare in molti dettagli storici e critici oggi in cui alcune di esse si mostrano prive di fondamento. Ne accennerò le principali e ricercheremo se ve ne siano sufficienti ad interpretare il nuovo contributo di fatti.

Fourcroy e Vauquelin (1) furono i primi ad enunciarne una nel 1797, quando ancora non era conosciuta esattamente nemmeno la composizione dell'etere. Avendo osservato che l'acido solforico per la grande avidità che ha per l'acqua ne toglie gli elementi a diverse sostanze animali e vegetali, intuirono per analogia che nella eterificazione debba avvenire il medesimo fenomeno.

I lavori analitici di Th. de Saussure (2) del 1814, con metodo ponderale e di Gay-Lussac del 1815 (3) con quello volumetrico, avendo fissato definitivamente la composizione dell'alcool e dell'etere, diedero valore a quest'ipotesi, fino allora arbitraria.

Dabit nel 1803 (4) scoperse l'acido solfovinico, ma lo descrisse come un grado particolare d'ossidazione dello zolfo, compreso tra l'acido solforoso e il solforico; e soltanto quando le ricerche di Dumas e Boullay (5), Serullas (6), Hennell (7), Magnus (8) ed altri ne svelarono la costituzione e il modo di formazione sorsero nuove

(1) Ann. Chimie Physique, I serie, XXIII, 186.
(2) " " " " LXXXIX, 273.
(3) " " " " XCV, 311.
(4) " " " " XLIII, 101.
(5) " " " II " XXXVI, 294.
(6) " " " " XXXIX, 252.
(7) " " " " XLII, 77.
(8) " " " " LII, 139

ipotesi le quali si basarono sulle proprietà diverse che si attribuivano a questo acido o si mettevano in maggiore rilievo.

Ritennero alcuni che l'acido medesimo, decomponendosi per l'azione del calore, fornisse etere, e tra costoro troviamo Liebig [1], il quale disse è stabile sino a 127° e, a partire da questo punto e sopratutto a 140° si decompone dando etere. Pur troppo però quest'asserzione non è la descrizione di un fatto, ma è anch'essa un'ipotesi; poichè non è fondata su esperienze eseguite sull' acido libero, sibbene su miscugli diversi di alcool ed acido solforico, il cui comportamento si prestava ad interpretazioni molteplici. E quantunque, come vedremo tra poco, meriti di essere ripresa in grande considerazione, per più di mezzo secolo è stata dimenticata.

È insostenibile invece l'ipotesi di Rose [2] che la decomposizione dell'acido solfovinico con formazione di etere avvenga per azione dell'acqua.

Mitscherlich, Berzelins e anche Graham attribuirono l'eterificazione alla forza catalitica o di contatto dell'acido solforico, lasciando così inalterata l'incognita sotto un nome diverso.

A queste discrepanze d'interpretazioni di processo se ne aggiungevano ancora altre più gravi sulla costituzione dell' alcool e dell' etere: per alcuni l' alcool era C_2H_6O e risultava dall' unione del gas olefico con una molecola di acqua e l'etere per addizione di un'altra molecola di gas olefico; secondo altri invece l'etere era l'ossido di un idrocarburo speciale C_4H_{10} e l'alcool l'ossido di un altro idrocarburo C_2H_6. Il primo concetto era sostenuto principalmente da Dumas e dalla sua scuola e il secondo da Berzelius.

Ma nel 1851 venne a Williamson [3] l'idea di tentare di preparare nuovi eteri, introducendo al posto dell' idrogeno spostabile nell'alcool per mezzo dei metalli alcalini, il radicale di un idrocarburo; ed a questo scopo preparò l'alcoolato potassico, e vi fece agire il cloruro o l'ioduro dell'idrocarburo che voleva introdurre. Avvenne difatti la nota reazione:

$$R.CH_2OK + Cl.CH_2R = KCl + RCH_2 - O - CH_2R$$

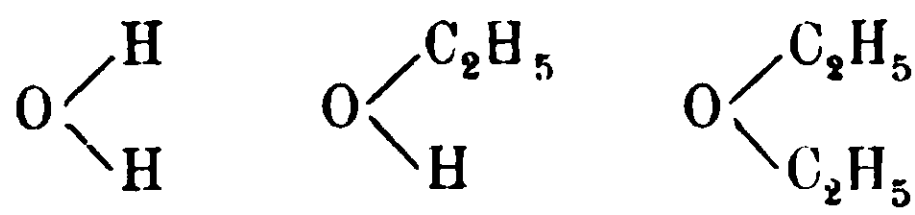
(1). Ann. Chimie Physique, II serie, LV, 147.

(2) Berzelius, Jahrb., 1840, 487.

(3) Iourn. prakt. Chemie **52**, 336 e **55** (1852), 257.

e riuscì ad ottenere non solo l'etere bietilico, ma gli eteri misti amiletilico e metiletilico.

Quest'interessante scoperta valse a fissare definitivamente le formolo dell'alcool e dell'etere, che, riferite a quella dell'acqua:



diedero, com'è noto, un grande impulso alla teoria dei tipi.

Ma Williamson non si arrestò a questo fatto; alla stregua di esso volle dare una nuova interpretazione al meccanismo d'azione dell'acido etilsolforico nel processo d'eterificazione e ammise che, come i ioduri e i cloruri degli alchili sugli alcoolati, quest'acido, formatosi nella prima fase della reazione, agisca su un'altra molecola d'alcool dando etere e rigenerando acido solforico, il quale continua il processo:

Ipotesi, come si vede, anche questa, fondata non su esperienze dirette, ma su analogie che in chimica non sono mai complete e assolute.

Essa però, intimamente legata a tutto quell'interessante contributo arrecato all'edificio chimico dal suo autore, è stata accettata sino ai nostri giorni quasi senz'altra discussione.

Dell'azione dei sali sull'alcool etilico durante questa grande disputa poco in vero si occuparono, e qualche idea emessa fu subordinata alle varie sue fasi. Marchand (1) ritenne che anche i sali agissero perchè avidi di acqua; Mitscherlich (2) fondamentalmente svolse il medesimo concetto in mezzo alla ipotesi tortuosa sull'azione di contatto; Berzelins (3) ammise che nell'azione del cloruro di zinco sull'alcool si formasse cloruro di zinco basico e si sviluppasse acido cloridrico libero, il quale esercitando un'azione catalitica

(1) l. c.

(2) l. c.

(3) Traité de Chimie, VI, 556.

sull'alcool, lo trasformava in etere; Gerhardt [1] attribuì la formazione di etere alla decomposizione che subiscono i composti dell'alcool con i sali per l'azione del calore e finalmente Reynoso, il cui lavoro, come ho detto, comparve cinque anni dopo la teoria di Williamson, si lasciò trascinare dalle idee di questo chimico, quantunque abbia fatto osservare che le differenti ipotesi sui fenomeni dell'eterificazione non rappresentavano in generale che un lato della questione, poichè il numero dei fatti conosciuti non permetteva di formulare una teoria atta a rendere conto di ogni fenomeno. Egli ammise infatti che nell'azione dei cloruri o solfati metallici sull'alcool etilico si formassero in piccola quantità acido cloridrico o acido solforico liberi e da questi il cloruro e il solfato acido di etile, i quali, agendo su un'altra molecola di alcool, fornivano etere e gli acidi liberi che continuavano la loro azione sull'alcool; ma non riuscì a dimostrare la formazione nè degli acidi liberi, nè degli steri intermediarii della reazione. Vedremo come questa ipotesi per alcuni alcooli sia insufficiente, per altri meno sensibili del tutto erronea.

Dirò finalmente che ai nostri giorni Nef [2], volendo interpretare la formazione degli eteri nell'azione della potassa alcoolica sugli alchili iodurati o su altri eteri, ha ammesso che in una prima fase delle reazioni si formasse un composto etilidenico:

$$R.CH\begin{cases}\diagup \\ \diagdown\end{cases}$$

il quale, addizionando una molecola di alcool si trasforma in etere. Se si volesse estendere questo concetto all'azione dei sali sugli alcooli incorreremmo nella vecchia ipotesi di Fourcroy e Vauquelin con nuovi dettagli; poichè dovremmo ammettere che il processo d'eterificazione consista in una diretta disidratazione degli alcooli medesimi. Ma ciò è contrario ai risultati delle mie esperienze: ho detto difatti che anche gli alcooli più sensibili, come il cuminico, restano inalterati se si fanno bollire a lungo con agenti disidratanti energici come $CaO.Na_2O$, Na_2SO_4 anidro, $CaCl_2$ fuso;

[1] Traité de Chimie, II, 273; Revue scientifique XIX, 304.

[2] Liebig's Ann. d. Chim. **309**, 126.

mentre si eterificano per tracce di altri sali contenenti pure acqua di cristallizzazione.

Nell' esporre le mie idee sui varî meccanismi d'eterificazione tratterò separatamente l'azione dei sali e quella degli acidi.

Azione dei sali. — Consideriamo anzitutto a priori che cosa possa avvenire quando un cloruro, per esempio il ferrico, agisce su un alcool: l'idrogeno dell'ossidrile alcoolico viene sostituito dal metallo con formazione di tre alcoolati diversi secondo l' equazioni:

$$Fe\begin{cases}Cl\\Cl\\Cl\end{cases} + HO.CH_2R = Fe\begin{cases}OCH_2R\\Cl\\Cl\end{cases} + HCl$$

$$Fe\begin{cases}Cl\\Cl\\Cl\end{cases} + \begin{matrix}HO.CH_2R\\HO.CH_2R\end{matrix} = Fe\begin{cases}O.CH_2R\\O.CH_2R\\Cl\end{cases} + 2HCl$$

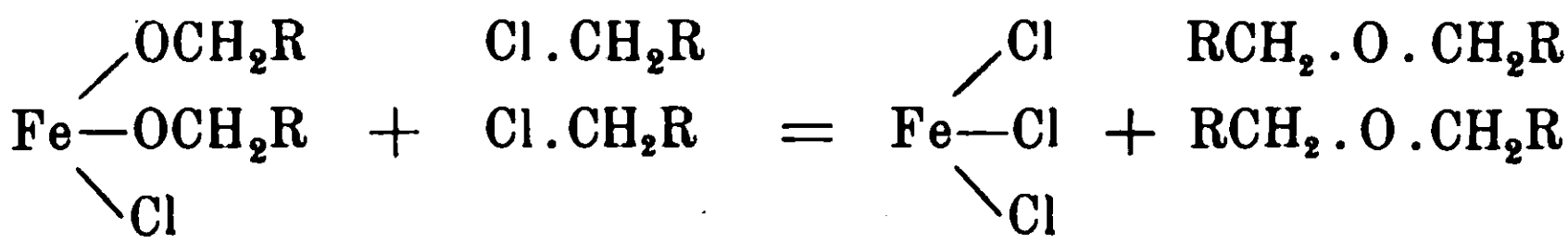
$$Fe\begin{cases}Cl\\Cl\\Cl\end{cases} + \begin{matrix}HO.CH_2R\\HO.CH_2R\\HO.CH_2R\end{matrix} = Fe\begin{cases}O.CH_2R\\O.CH_2R\\O.CH_2R\end{cases} + 3HCl$$

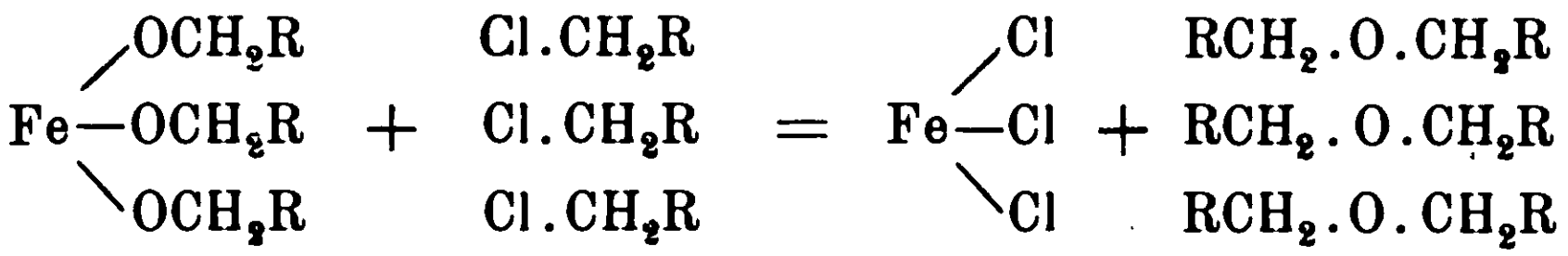
e l'acido cloridrico in parte si sviluppa, se le condizioni sono opportune, ma in parte reagisce su altre molecole di alcool, trasformandole nel cloruro dell'alchile corrispondente:

$$RCH_2.OH + HCl = RCH_2.Cl + H_2O$$

Dopo queste due fasi si è eliminata già acqua e restano in presenza il cloruro con gli alcoolati i quali compiono i seguenti doppi scambi:

$$Fe\begin{cases}OCH_2R\\Cl\\Cl\end{cases} + Cl.CH_2R = Fe\begin{cases}Cl\\Cl\\Cl\end{cases} + RCH_2.O.CH_2R$$





e mentre si forma l'etere, si ricompone il sale il quale, a differenza dei cloruri alcalini, che si ottengono col metodo di Williamson, ricomincia il ciclo delle reazioni. Perciò ne bastano piccole quantità per provocare l'eterificazione completa.

Per dimostrare sperimentalmente quest' interpretazione è necessario isolare i prodotti intermediarii: acido cloridrico, cloruri degli alchili e alcoolati.

Ebbene, in tutte le reazioni nelle quali per l'azione di un cloruro metallico su un alcool ottenni l'eterificazione ho constatato lo sviluppo d'acido cloridrico: basta riscaldare, per esempio, alcool cetilico con cloruro ferrico, perchè al di sopra di 100° e, anche prima, se ne vedano veri torrenti. Similmente riuscii sempre ad isolare ed a ben caratterizzare i cloruri degli alchili, corpi, com'è noto, molto stabili. In quanto agli alcoolati oltremodo difficile il compito d'isolarli. Difatti, come quelli dei metalli alcalini, vengono decomposti rapidamente per il contatto con l'acqua e l'acido, che si trovano in loro presenza, e non ottiene mai un termine unico, bensì un miscuglio del quale sono poi parte principale l'alcool usato, l'etere formatosi e il sale, tutti o quasi solubili nei medesimi solventi.

A causa di tali difficoltà nella letteratura se ne riscontrano alcuni di alluminio. $Al(OCH_2R)_3$, che Gladstone e Tribe [1] riuscirono a descrivere perchè distillano nel vuoto, e inoltre il composto interessante:

$$C_2H_5O \,.\, SnCl_3 \,.\, C_2H_6O$$

che O. Fischer [2] riuscì ad ottenere cristallizzato mescolando 20

[1] Chem. Soc. 39, 3.

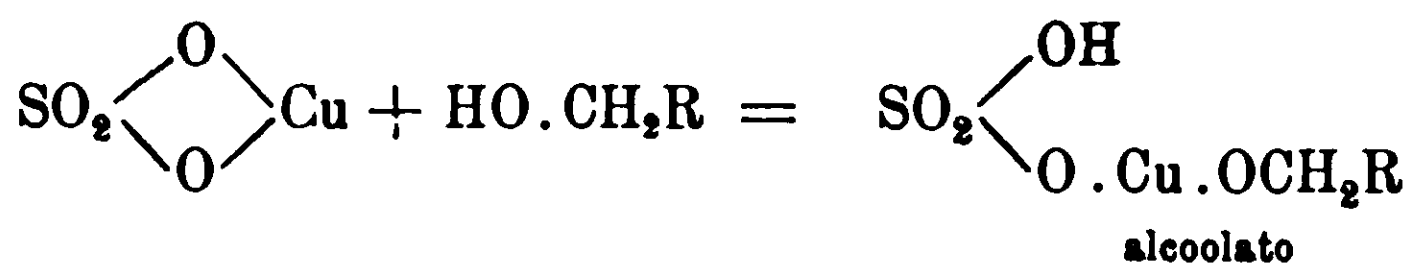
[2] Monats. f. Ch., 1884, 427.

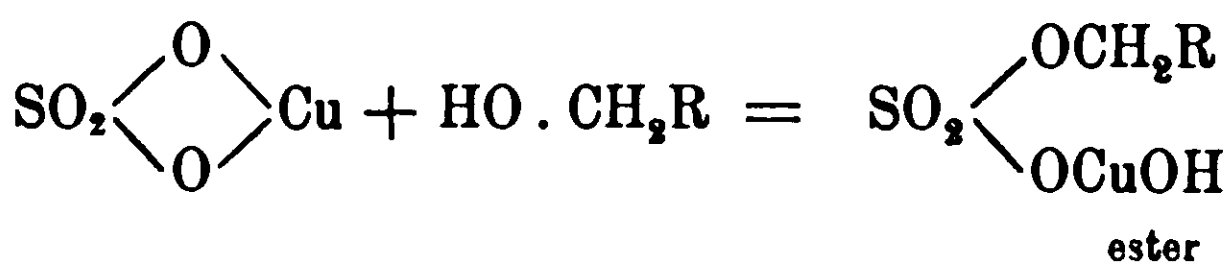
parti di $SnCl_4$ con 14 di alcool assoluto. Sono poi poco ben definiti alcuni alcoolati di tallio e affatto quello amorfo $Fe(OC_2H_5)_3$ preparato da Grimaux [1] facendo agire su una molecola di cloruro ferrico in soluzione nell'alcool assoluto 3 mol. di alcoolato sodico, filtrando e scacciando il solvente.

La seguente esperienza però io credo ne dimostri la formazione: trattando alcool benzilico con cloruro ferrico e ioduro di etile e riscaldando a ricadere si ottengono, assieme a cloruro di benzile e ad etere benzilico, ioduro di benzile ed etere etilbenzilico. È evidente che questo si è formato per l'azione dell'ioduro di etile sugli alcoolati, e l'ioduro di benzile per l'azione dell'ioduro di ferro, formatosi in questa reazione, su un'altra molecola di alcool. Un analogo risultato ottenni con l'alcool cetilico.

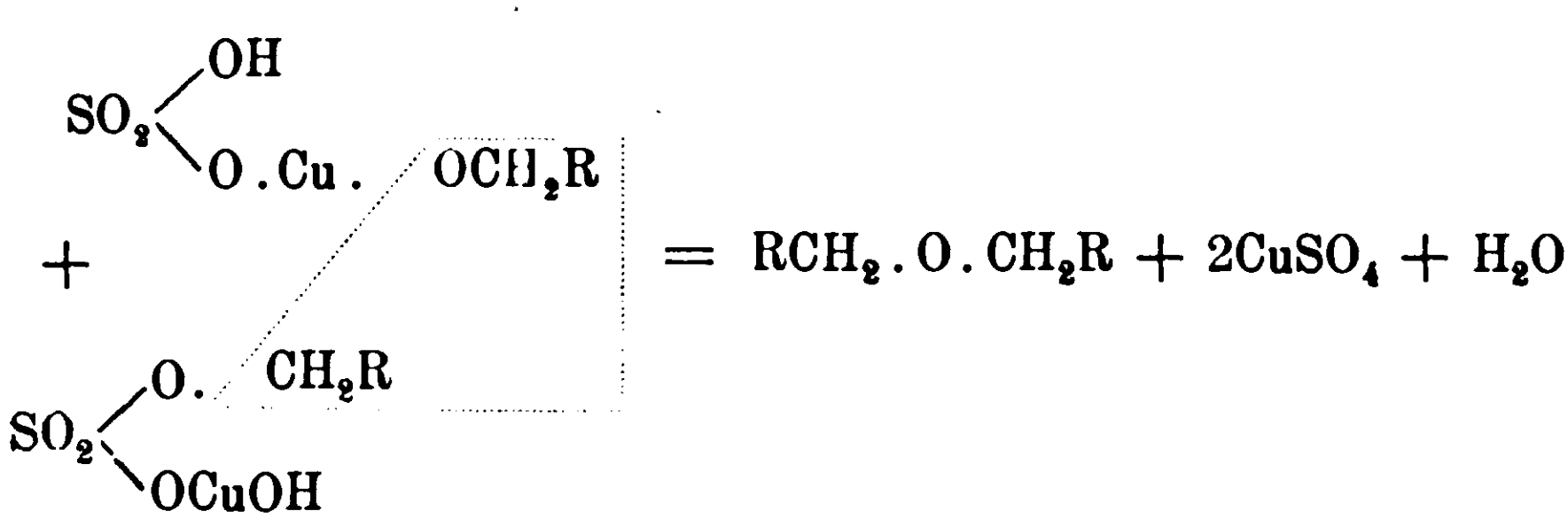
La formazione dei benzoilderivati per l'azione del cloruro di benzoile non credo si possa invocare; poichè alla temperatura alla quale si formano gli alcoolati dei metalli pesanti e reagiscono, questo cloruro agisce direttamente sugli alcooli.

Per i solfati il processo si svolge in modo paragonabile. Pigliando ad esempio il solfato di rame, come il cloruro ferrico, nelle prime due fasi della reazione si formano l'alcoolato e l'ester:





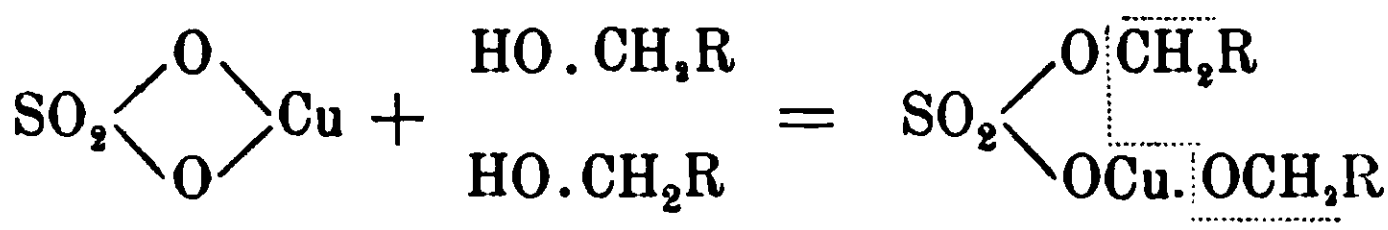
i quali reagendo nel modo conosciuto:



[1] Bulletin 41, 157.

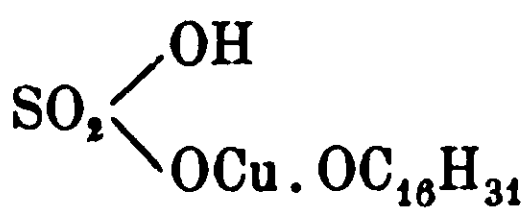
dànno etere e si elimina acqua, mentre si rigenera il sale che continua il processo.

Per la natura bibasica dell'acido e della base oltre le formole che ho dato, altre se ne possono poi immaginare per l'alcoolato e per l'ester, e merita ancora menzione quella nella quale la medesima molecola è assieme un ester ed un alcoolato:



La reazione in essa avverrebbe per decomposizione interna.

Ma non si tratta qui di definire la natura precisa di questi corpi, i casi citati servono a dimostrare quanto difficile sia il compito d'isolarne qualcuno. Io tuttavia sono riuscito a constatare in tutte le reazioni positive dei solfati sugli alcooli che la reazione del miscuglio è acida ed ho trovato inoltre un fatto, che credo di non poco interesse: facendo agire il solfato di rame anidro sull'alcool cetilico e trattando il prodotto della reazione con alcool assoluto sino a tanto che nulla più si estragga, il sale rimasto brucia ancora in piccolissima parte, si scioglie completamente nell'ac-l'acqua e questa soluzione, da principio limpida, sia col riposo che più rapidamente col riscaldamento dà un precipitato facilmente fusibile, cristallino a freddo che credo di alcool cetilico. Questo comportamento trova sufficiente spiegazione ammettendo che assieme al solfato di rame esista in piccolissima quantità il corpo:



il quale per idrolisi si scinde in alcool cetilico e solfato di rame.

Con ciò non intendo escludere che in alcuni casi si possa mettere in libertà anche un pò di acido solforico, il quale agisca poi eterificando col meccanismo che gli è proprio e descriverò in seguito; anzi a questo modo si potrebbe spiegare, per esempio, perchè il solfato stannoso si mostra più energico del cloruro.

B. *Azione degli acidi.* — 1° *Idracidi degli alogeni.* — Sul mecca-

nismo d'azione di questi acidi non si può sollevare alcun dubbio: è quello indicato da Reynoso, che possiamo rappresentare con le due equazioni:

$$R.CH_2.OH + HCl = RCH_2.Cl + H_2O$$

$$RCH_2.OH + RCH_2Cl = RCH_2.O.CH_2R + HCl.$$

A me preme però far osservare, a conferma dell'interpretazione che io ho data sul meccanismo d'eterificazione dei sali, che la loro azione si svolge molto lentamente anche su alcooli molto sensibili. Per esempio dopo 5 ore d'ebollizione di gr. 5 di alcool benzilico con gr. 1 di acido cloridrico fumante, ottenni circa il 60 % d'etere. Nè si può attribuire ciò al fatto che la grande quantità d'acqua fa abbassare alquanto il punto d'ebollizione del miscuglio e col riscaldamento si perde buona parte d'acido; perchè anche impiegando monocloruro di iodio, il quale evidentemente per i due elementi che lo compongono agisce col medesimo meccanismo, o a dirittura cloruro di benzile già preparato, la reazione si compie sempre lentamente.

Con gli alcooli della serie grassa poi si possono ottenere, a secondo della temperatura, risultati del tutto negativi. E così non si formò alcuna traccia di etere nè riscaldando alcool etilico assoluto e ioduro di etile a parti uguali a 140° per tre ore, nè — fatto ancora più interessante — riscaldando per ben 24 ore a 200° gr. 10 d'alcool isoamilico con gr. 2 di cloruro d'isoamile.

Se si pensa al contrario che con cloruro ferrico, per esempio, nelle medesime condizioni si ottiene l'eterificazione quasi completa di tutti gli alcooli alifatici e con alcool benzilico si ottiene il medesimo risultato per tracce di sale e un'ebollizione di pochi minuti, si comprenderà quanto erronea sia stata l'interpretazione che ha dato Reynoso al meccanismo d'azione dei sali.

2° *Acidi ossigenati.* — I fatti che ho riferito sopra ci conducono a concludere che l'idrogeno dell'ossidrile alcoolico si presta molto difficilmente ai doppi scambi, e soltanto a temperature talvolta superiori ai 200°.

Eppure l'eterificazione per mezzo dell'acido solforico avviene

molto facilmente per tutti i termini: con l'alcool benzilico ne bastano tracce con un riscaldamento di pochi minuti, per l'etilico a 140° si ottiene l'etere con metodo continuo.

Avviene proprio nella sua azione il meccanismo supposto da Williamson? I solfati acidi i quali si formano nella prima fase della reazione sono veramente capaci in quelle condizioni d'agire rapidamente su un'altra molecola degli alcooli, dando gli eteri e rigenerando l'acido che continua il processo?

Io credo di no e, a parte i fatti sopra riferiti, mi sembra poterne dare la prova più esplicita con la seguente esperienza: ho riscaldato in tubo chiuso per 3 ore pesi uguali di solfovinato potassico con alcool etilico a 98 %, ed ho riottenutó i due corpi inalterati senza alcuna traccia di etere; mentre è noto, e si può anche leggere in questa memoria nel capitolo sull'alcool etilico, che a quella temperatura e nel medesimo tempo si può raccogliere per l'azione dell'acido solforico sull'alcool una graode quantità di etere. Soltanto quando riscaldai quel miscuglio a 180°-185° per 14ʰ ottenni circa il 50 % di etere.

Crolla pertanto un'ipotesi alla quale si era prestata fede per cinquant'anni.

Ma quale altra vi possiamo sostituire che trovi sostegno nei fatti? Io ho cercato se, a facilitare la reazione nel senso descritto da Williamson, concorressero le tracce di sostanze inorganiche e specialmente di ferro che si trovano sempre nell'acido solforico del commercio, ed ho eseguite esperienze con acido solforico e alcooli puri o con prodotti commerciali, senza trovare differenze apprezzabili; ho aggiunto inoltre all'acido solforico nel processo d'eterificazione dell'alcool etilico una certa quantità ($^1/_{61}$ in peso) di cloruro ferrico o di solfato stannoso, ed ho ottenuto un rendimento più elevato in etere di soltanto il 5 o 10 %. Ciò dimostra che il meccanismo principale d'azione dell'acido solforico non possiamo nemmeno riferirlo al doppio scambio tra l'ester e gli alcoolati e dev'essere quindi di natura diversa.

E per determinarla io non ho eseguito finora alcuna esperienza, e quindi qualunque ipotesi sarebbe infondata.

Se però si vuol ritornare a vagliare le antiche, che furono dimenticate in seguito all'accoglienza avuta da questa di Williamson, a me pare che il concetto di Liebig, più o meno modificato,

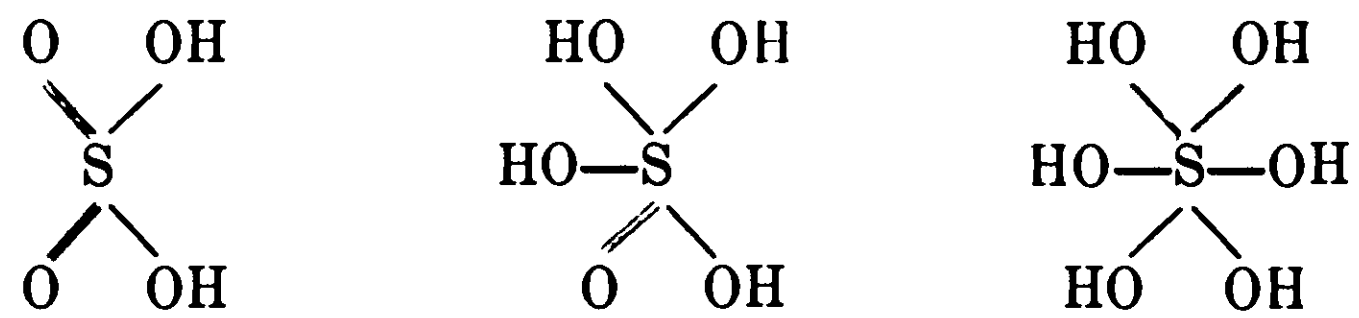
meriti speciale attenzione: che cioè l'etere etilico si formi per decomposizione a 140° dell'acido solfovinico:

$$2SO_2\begin{cases}OH\\OC_2H_5\end{cases} = C_2H_5 . O . C_2H_5 + H_2SO_4 + SO_3$$

L'anidride solforica dell' equazione poichè trova altra acqua dà acido solforico o con alcool ridà l'acido etilsolforico:

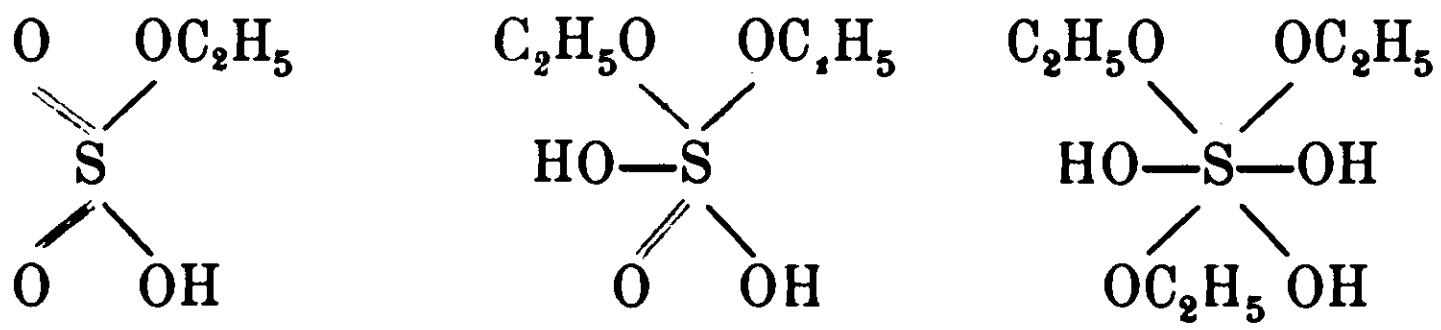
$$SO_3 + HO . C_2H_5 = SO_2\begin{cases}OH\\OC_2H_5\end{cases}$$

Ad avvalorare però questo concetto non bastano, com'è evidente, l'esperienze indirette alle quali ricorse Liebig, come ho accennato avanti, su miscugli di alcool e acido solforico, occorrono esperienze dirette sull'acido libero per vedere anche se, analogamente ai due idrati dell'acido solforico:



Acido solforico — menoidrato — biidrato

che si decompongono facilmente in H_2SO_4 e H_2O, l'acido solfovinico non dia con l'alcool prodotti d'addizione del medesimo tipo:



Acido solfovinico — Ac. monoalcoolato — Ac. bialcoolato

che decomponendosi a 140° forniscano etere ed acido solforico il primo, ed il secondo etere, acqua e solfato acido d'etile, il quale assieme all'acido solforico continua il processo sino alla fine.

Anche per l'eterificazione degli altri alcooli sia per mezzo del-

l'acido solforico che dell' anidride fosforica, la quale eterifica con la medesima grande facilità, è necessario invocare il medesimo meccanismo.

È bene avvertire però che di tutta quest'ultima parte, ancora ipotetica, io non assumo altro impegno che quello di controllarla quanto prima sperimentalmente.

E concludendo anche su questa parte credo aver dimostrato i seguenti fatti:

1° Il meccanismo d'azione dei sali inorganici nell' eterificazione consiste nella formazione contemporanea di alcoolati dei metalli pesanti, contenenti o no ancora dei radicali alogenici, e di alchili alogenici, che, reagendo tra di loro, dànno l' etere e rigenerano il sale il quale continua l'azione. Questo processo avviene a temperature che oscillano poco intorno ai 200° e con rapidità variabile per i diversi sali ed alcool nei modi generali descritti avanti.

2° L'idrogeno dell'ossidrile alcoolico si presta difficilmente al doppio scambio nel senso sudetto, perciò sia gl'idracidi degli alogeni che gli alchili alogenati anche a 200° agiscono lentamente o affatto sugli alcooli.

3° Il solfovinato potassico non reagisce con l' alcool a 140°, e quindi il meccanismo d'eterificazione dell'alcool etilico per mezzo dell'acido solforico indicato da Williamson non si può accettare.

4° Per gli acidi ossigenati energici (solforico, fosforico) bisogna invocare un meccanismo d'eterificazione diverso da quello dei sali e degl'idracidi, che resta da determinare.

Io non ho eseguite esperienze a temperature superiori ai 200°, alle quali possono concorrere altri processi secondarî. Debbo escludere però tra questi, come mostrerò nella parte sperimentale, la possibilità di formazione di eteri per decomposizione degli alcoolati per l'azione del calore.

Parte sperimentale.

Serie grassa.

I.

Alcool metilico.

1° *Con solfato di rame.* — Impiegai per gr. 5 di alcool assoluto gr. 5 in un'esperienza e gr. 0,5 in un'altra di sale anidro, e riscaldai in tubi chiusi a stufa ad olio (1): a 180° i tubi esplodono; limitando invece il riscaldamento sino a 170° occorrono non meno di 24 ore perchè si possano raccogliere dal primo tubo circa cc. 60 di gas e pochissimo dal secondo.

Questo gas presenta tutti i caratteri dell'etere metilico: brucia con fiamma quasi incolora, ha odore etereo grato, è solubile in acqua e più nell'acido solforico, dal quale l'aggiunta di acqua lo fa sviluppare, e raffreddato fortemente con miscuglio di ghiaccio e cloruro di calcio dà un liquido incoloro. Il resto dell'alcool metilico rimane inalterato.

Facendo passare i vapori di questo alcool per tubi ripieni di solfato di rame lunghi un metro, riscaldati, a 205° o a 240°, nelle condizioni che descriverò a proposito dell'alcool etilico, rimase inalterato.

2° *Con cloruro ferrico* (2). — Chiusi in un tubo gr. 2 di alcool metilico assoluto e gr. 0,2 di cloruro ferrico e riscaldai per 6 ore a 140°. All'apertura di esso non si trovò quasi affatto pressione; ritornai a chiudere il medesimo tubo e riscaldai per altre 6 ore a 170°. Alla nuova apertura constatai notevole pressione con sviluppo di gas che si accese a contatto della fiamma, spandendo piccola quantità di fumi acidi. Ripetuta l'esperienza per raccogliere il gas su mercurio, trovai che esso constava di etere metilico e di

(1) In tutte queste ricerche adoperai sempre questa stufa, che mi dava per la temperatura indicazioni esatte.

(2) Feci uso in questa e nelle ricerche seguenti di cloruro ferrico sublimato di Kahlbaum che non conteneva alcuna traccia di sali ferrosi.

cloruro di metile: difatti un po' della soluzione alcoolica, bruciata in tubo chiuso con acido nitrico in presenza di nitrato d'argento, fornì piccola quantità di cloruro di argento.

Nel tubo rimasero un liquido e una sostanza solida di aspetto cristallino, di colorito rosso oscuro. Il liquido incominciò a distillare a 60° e sino a 70° fornì alcool metilico; poi la temperatura salì gradatamente sino a 110° e si raccolse soltanto qualche goccia, che ridusse debolmente il nitrato d'argento ammoniacale, reso sensibile con una goccia di potassa: sono piccola quantità di prodotti di condensazione dell'aldeide formica, prodottasi per l'azione ossidante che spiega anche il cloruro ferrico sull'alcool; difatti il residuo solido, che si disciolse quasi completamente nell'acqua, diede la reazione dei sali ferrosi e meno quella dei ferrici.

3° *Con solfato stannoso.* — Nelle descrizioni descritte per l'esperienza precedente e riscaldando simultaneamente il tubo, a 140° all'apertura di esso si notò già debole pressione con sviluppo di gas che si accese; ma il rendimento in gas fu molto notevole a 170°: aveva tutti i caratteri che ho descritto per l'etere metilico, non conteneva anidride solforosa; il liquido rimasto nel tubo distillò completamente tra 64°-70° ed era alcool contenente acqua. Ho riottenuto inoltre il solfato stannoso quasi del tutto inalterato.

4° *Con cloruro di zinco.* — Impiegai per 5 d'alcool gr. 0,5 di sale fuso e riscaldai in tubo chiuso a 160°-170° per 24 ore: all'apertura nessuna pressione, trovai soluzione completa del sale nell'alcool che, con la distillazione, riottenni inalterato.

Riassumendo l'acool metilico a 170° viene eterificata molto lentamente dal solfato di rame anidro, anche al 100 %, più rapidamente dal cloruro ferrico e dal solfato stannoso al 10 % ma sempre con rendimento scarso; resta del tutto inalterato con cloruro di zinco al 10 %.

Il cloruro ferrico agisce inoltre come ossidante, riducendosi in ferroso.

II.

Alcool etilico.

1° *Con solfato di rame.* — Reynoso, facendo agire il solfato di rame su quest'alcool a 240° constatò che, assieme all'etere, si forma notevole quantità di gas e il sale si riduce.

Io ho trovato che alla temperatura di 180°-190° questi processi secondarii non avvengono quasi affatto. Riscaldai a 180°-190° gr. 10 di alcool a 98° con gr. 10 di sale anidro per 72 ore in tubo chiuso. Quando lo aprii dopo raffreddamento trovai pressione molto debole e il gas che si sviluppò si accese alla fiamma. Il solfato di rame era in parte colorato in azzurro, ma in nessun punto ridotto. Feci cadere in fondo tutto il sale, tagliai il tubo circa 2 em. al di sopra del livello superiore del liquido, in modo da potervi adattare un turacciolo con tubo di sviluppo e distillai a bagno maria. Il liquido ottenuto non diede la reazione aldeidica con nitrato di argento ammoniacale e ridistillato frazionatamente fornì circa la metà di etere e il resto alcool inalterato.

Assieme al tubo descritto ne misi alla stufa un altro con gr. 10 di alcool e gr. 0,5 di sale: non vi constatai che tracce soltanto di etere.

Malgrado quindi la lunga durata la reazione è avvenuta parzialmente.

2° *Con cloruro ferrico.* — Reynoso fece esperienze soltanto con cloruro ferroso cristallizzato, impiegando al solito quantità uguale di alcool e sale e riscaldando a 240°. Osservò anche in questo caso trasformazione parziale dell'alcool in etere, assieme a formazione di un gas e di una sostanza bianca insolubile in acqua, la quale diventava polvere nera resinosa, facendola bollire con essa; ma non la studiò.

Io invece, come per tutti gli altri alcooli, impiegai il sale ferrico che aveva trovato molto attivo sui prodotti della serie aromatica. Gr. 10 di alcool e gr. 1 di sale, furono riscaldati alla stufa per 24 ore a 180°-185° in tubo chiuso. All'apertura di esso notai leggera pressione con sviluppo di un gas, che si accese a contatto

della fiamma e bruciava spandendo piccola quantità di fumi acidi (cloruro di etile). Nel tubo su alcuni tratti delle pareti trovai uno scarsissimo deposito solido nerastro e inoltre due strati di liquido, uno inferiore rosso oscuro di poco più di un cm. di altezza e l'altro superiore, alto quattro volte il precedente, di colorito giallo rossastro, che separai per mezzo di un imbuto a rubinetto: il primo era soluzione acquosa di cloruro ferroso, contenente poco sale ferrico, il secondo incominciò a distillare a circa 20°, dando odore aldeidico, ne passò circa metà tra 35°-50° e un po' meno tra 50°-80° con fermata a 80°. Rimase uno scarso residuo colorato in rosso bruno, che decantai in palloncino piccolissimo e distillai: riuscii così a raccogliere 3 o 4 gocce di liquido sino a 110°, di odore di paraldeide e il resto si rigonfiò, sviluppando acido cloridrico e si rapprese col raffreddamento. La frazione raccolta tra 35°-50° era in gran parte etere, difatti trattata con acqua diminuì poco di volume — ma quest' acqua di lavaggio diede con nitrato d' argento ammoniacale la reazione aldeidica; la frazione raccolta tra 50°-80° ridistillata fornì quasi esclusivamente alcool. Il rendimento in etere fu di circa il 40 °/₀, e si formarono piccole quantità di cloruro d' etile, aldeide acetica e paraldeide, con riduzione del sale ferrico in ferroso.

3° *Con solfato stannoso.* — Reynoso non studiò l'azione di questo sale. Io ho trovato in questa e nelle altre ricerche seguenti ch'esso è uno degli agenti più energici nel provocare l'eterificazione.

Gr. 10 di alcool furono riscaldati con gr. 1 di sale a 175°-185° per 24 ore in tubo chiuso. All'apertura di esso nessuna pressione, il sale era di colorito bianco sporco e il liquido incoloro, e, decantato, ne distillò poco più di un terzo sino a 50° e il resto sino a 85°. Da queste due frazioni separai l' etere nel modo predetto: rendimento 30°-35° °/₀. Il solfato stannoso rimase quasi inalterato.

4° *Con cloruro di zinco.* — Quest'azione in presenza di grande quantità di sale è stata descritta fin dal 1839 da Masson, che ottenne a 130° l' etere ordinario e a misura che la temperatura si

elevava altri prodotti a punto d'ebollizione sino a 220°. Non fu studiata da Reynoso.

Io ho voluto impiegare il sale nel rapporto di 1 : 10 per confrontarne il comportamento con quello del cloruro ferrico e del solfato stannoso; e riscaldando per il medesimo tempo e alla stessa temperatura riottenni l'alcool del tutto inalterato.

Preparazione dell'etere etilico con metodo continuo per l'azione dei sali.

Impiegai per queste ricerche il solfato di rame e il solfato stannoso.

a) Col solfato di rame feci uso di due tubi di vetro contenenti sale anidro, lunghi ciascuno cm. 50, comunicanti tra di loro ad un'estremità e riscaldati alla solita stufa ad olio a 205° ovvero a 240°, e vi feci circolare una lenta corrente di vapori di alcool etilico, che passavano poi per un refrigerante munito di collettore, al quale era anche attaccato un azotometro Schiff, per raccogliere i gas.

A 205° ottenni scarsissima quantità d'etere, a 240° un po' di più, assieme ad aldeide acetica e riduzione parziale del sale; ma non si formò etilene o altro gas infiammabile.

Col solfato stannoso feci uso di un pallone contenente gr. 50 del sale e riscaldato a bagno d'olio a 210°-220, per mezzo di un imbuto a rubinetto vi faceva gocciolare lentamente cc. 50 di alcool e raccoglieva i prodotti liquidi e gassosi della reazione nel modo sopra descritto. Inoltre ritornai a far gocciolare una seconda volta nelle medesime condizioni il liquido raccolto, per aumentare il rendimento dei nuovi prodotti. Osservai che durante il processo si sviluppava un gas e più abbondantemente quando si arrestava o rendeva molto lento lo sgocciolamento dell'alcool; esso bruciava con fiamma luminosa, veniva assorbito completamente dall'acqua di bromo e non dava precipitato gorgogliando in una soluzione di cloruro ramoso ammoniacale: era etilene, ne ottenni circa due terzi di litro. Del liquido raccolto con la distillazione frazionata riuscii a separare soltanto 3 cc. di etere, il resto era alcool inalterato. Nell'acqua dell'azotometro constatai per mezzo della solu-

zione di nitrato di argento ammoniacale la presenza di aldeide acetica.

Con tutti e due i sali sono riuscito quindi ad ottenere l'etere etilico anche a pressione ordinaria; ma lo scarso rendimento non rende i metodi di alcuna utilità pratica. Essa si potrà forse raggiungere facendo uso di un autoclave opportuno nel quale si possa lasciare a contatto del sale stannoso a 200° l'alcool e poi distillare il prodotto, aggiungere nuovo alcool e ridistillare e così via alternativamente.

Influenza della presenza di alcuni sali inorganici nella preparazione dell'etere etilico per mezzo dell'acido solforico.

Eseguii quest'esperienze impiegando nelle medesime condizioni o acido solforico soltanto puro o del commercio, o il medesimo acido in presenza di solfato stannoso o di cloruro ferrico.

Mescolava gr. 306 di acido solforico [1] con gr. 170 di alcool a 90 % in un pallone di due litri, riscaldava a 140°-143° e, mentre del prodotto distillava, faceva gocciolare ancora gr. 170 × 4 di alcool in modo da conservare sempre costanti il livello del liquido nel pallone e la temperatura. In un'ora e mezza tutto l'alcool si era versato e dopo altra mezz'ora cessava di passare del liquido, sempre alla temperatura indicata.

Per ottenere risultati parágonabili lavava il prodotto della reazione sempre una prima volta con cc. 435 di acqua e una seconda volta con cc. 155 [2] e quindi lo pesava.

Impiegando uno dei due sali, ne aggiungeva gr. 5 al medesimo miscuglio di acido solforico e di alcool e operava per tutto il resto nel modo descritto. Dirò subito che mentre con l'acido soltanto la mescolanza incominciava a distillare a 138°-140°, in presenza di solfato ferroso incominciò invece a 130°.

Terminata la prima preparazione aggiungeva al residuo del pal-

[1] Boullay, Journ. d. Pharm. I, 97 e S. Levy, Anleitung zur Darstellung organischer Präparate, II Aufl. 5.

[2] Queste acque di lavaggio trascinavano assieme all'alcool discreta quantità d'etere, che ho poi separato per distillazione, senza però tenerne conto nel computo.

Ione altri gr. 170 di alcool e, riscaldando sempre a 140-143°, faceva gocciolare ancora gr. 170 × 4 di alcool nelle condizioni predette, raccogliendo a parte il prodotto che distillava e lavandolo come sopra. I risultati di queste due serie di esperienze si trovano riportati nelle colonne " 1ª e 2ª preparazione „ delle due tavole che seguono; i numeri del rendimento indicano grammi.

I.

Acido solforico puro, d. 1841, gr. 306 (1)
alcool 90 %, gr. 850.

Sostanze impiegate	Rendimento in etere	
	1ª preparazione	2ª preparazione
Acido soltanto.	340	non fu eseguita
	325	265
„ più solfato stannoso	356	313
	345	315
„ „ cloruro ferrico .	355	295
	325	305

(1) Le prime esperienze di questa tavola in tutte e due le preparazioni furono eseguite da me, le seconde dal Signor Matteo Comella, praticante del laboratorio, e da lui pure quelle della seconda tavola.

II.

Acido solforico commerciale, d. 1810, gr. 306 alcool 90 % gr. 850.

Sostanze impiegate	Rendimento in etere	
	1ª preparazione	2ª preparazione
Acido soltanto.	305	297
„ più solfato staonoso	320	305
„ „ cloruro ferrico .	315	305

Quantunque quest'esperienze siano poche e le differenze ottenute potrebbero quasi rientrare nei limiti di errori sperimentali, avendo curato la massima scrupolosità nell'esecuzione ed ottenuto due diversi sperimentatori risultati concordanti nel medesimo senso, credo si possa concludere che la presenza di quei due sali inorganici aumenti veramente il rendimento in etere, ma in piccola quantità.

Alcool etilico e ioduro d'etile.

Dieci centimetri cubici di alcool a 98 % e d'ioduro di etile furono riscaldati a 140°-148° per circa 3 ore in tubo chiuso. All'apertura di esso nessuna pressione: si trovarono due stati di liquido, di cui il superiore, molto sottile e poco colorato, era acqua contenente un po' di alcool; e l'inferiore il miscuglio di alcool e dell'ioduro inalterato *senza alcuna traccia di etere.*

Quindi la reazione di doppio scambio che avviene molto facilmente sotto 100° con gli alcoolati alcalini, come trovò Williamson, non si compie invece a 140° se s'impiega alcool soltanto.

Alcool etilico e solfato etilico-potassico.

Eseguii due esperienze una a 140°-148° e l'altra a 180°-185°.

1.° Gr. 15 di alcool distillato sul sodio e altrettanto in peso di solfato etilico potassico furono riscaldati per circa 3 ore a 140°-148° in tubo chiuso. All' apertura di esso nessuna pressione: si trovò tutto rappreso in una bellissima massa bianca cristallina, solubile in acqua e *non si ottenne alcuna traccia d'etere.*

Analogamente all' esperienza precedente, alla temperatura alla quale avviene l'eterificazione dell'alcool etilico per mezzo dell'acido solforico, non si compie dunque il doppio scambio:

$$SO_2\begin{cases} OC_2H_5 + HO.C_2H_5 \\ OK \end{cases} = SO_2\begin{cases} OH \\ OK \end{cases} + C_2H_5.O.C_2H_5$$

col quale Williamson spiegava quel meccanismo d'etereficazione.

2.° Riscaldai i due corpi col medesimo rapporto in tubo chiuso a 180°-185° per 14 ore: all'apertura trovai debolissima pressione con sviluppo di un po' di gas, che a contatto della fiamma bruciava, e nel tubo un liquido di colorito giallo chiaro, assieme ad un sale molto ben cristallizzato in aghi. Il liquido distillò quasi a metà sino a 50° e l' altra metà sino a 81° con sosta tra 78°-81°: queste due porzioni trattate nel solito modo fornirono etere ed alcool quasi a parti uguali.

Il sale, spremuto tra carta e disseccato all' aria, riscaldato su lamina di platino, fuse sviluppando vapori acidi, ma non bruciò, si sciolse ma non molto facilmente nell'acqua e la soluzione aveva reazione fortemente acida: era solfato acido di potassio.

Bisogna quindi riscaldare sino a 180°, e per parecchie ore, per ottenere parzialmente la reazione predetta.

Riassumendo i quattro sali cimentali sull' alcool etilico si comportano come sul metilico, ma con rendimento maggiore per i tre attivi. L' eterificazione si può ottenere anche a pressione ordinaria, purchè la temperatura sia sempre di 200° e più; ma procede molto lentamente e a differenza che in tubo chiuso col solfato stannoso si ottiene anche un po' di etilene.

Il rendimento in etere nella preparazione per mezzo dell' acido solforico aumenta di poco se all' acido si aggiunge circa $\frac{1}{60}$ del suo peso di cloruro ferrico o di solfato stannoso.

Alla temperatura di 140°, alla quale avviene tale processo, nè l'ioduro di etile, nè il solfato etilieo-potassico agiscono sull'alcool.

III.

Alcool propilico.

1.° *Con solfato di rame.* Impiegai per gr. 10 di alcool in un'esperienza gr. 10 di sale anidro e in un'altra gr. 0,5 e riscaldai in tubo chiuso a 190°-200° per 72 ore. Ottenni circa il 55 % di etere nel primo caso e piccolissima quantità nel secondo, tanto che difficilmente, per il punto d'ebollizione vicino, riuscì a separarlo dall'alcool rimasto in grandissima parte inalterato; nessuna traccia di propene o altro di notevole.

2.° *Con cloruro ferrico.* Riscaldai al solito gr. 10 di alcool con gr. 1 di sale a 195°-205° per 24 ore. Mescolando i due corpi si sviluppa calore, fatto che constatai con altri alcooli. All'apertura del tubo nessuna pressione. Trovai il liquido leggermente rossastro e in fondo ad esso il sale che conteneva qualche cencio di sostanza nera e un altro liquido denso oscuro: questo, separato per mezzo d'imbuto a rubinetto era acqua satura di cloruro ferroso. Il resto fu lavato con acqua per asportarvi l'alcool propilico rimasto inalterato, disseccato su cloruro di calcio e distillato. Incominciò a bollire a 42°, ma la temperatura salì rapidamente e tra 85°-91° passò tutto. Le prime gocce raccolte erano cloruro di propile, il quale bolle a 44°. Difatti bruciato con calce fornì cloro. Il sale era in gran parte allo stato ferroso. Rendimento in etere di circa il 45 %.

3.° *Con solfato stannoso.* Operai nelle proporzioni e condizioni dell'esperienza precedente. All'apertura del tubo trovai leggerissima pressione con sviluppo di piccola quantità di gas che brucia. Trattando il prodotto come sopra ottenni pure il 45 % d'etere propilico. Questo metodo di preparazione però è preferibile, perchè fornisce subito prodotto puro.

4.° *Con cloruro di zinco.* Esperimentando nelle condizioni sudette riottenni tutto l'alcool inalterato.

Riassumendo, il comportamento dei quattro sali sull'alcool propilico è identico a quello dell' etilico; e la differenza nel rendimento è scarsa e difficilmente apprezzabile.

L'etere propilico ricadendo sul sodio rimane inalterato. Bolle a 90°-91.

Sono questi i soli eteri coi quali per mezzo dell'acido solforico si può ottenere la preparazione continua, come dimostrarono Norton e Prescott (1); questo fatto coincide con l'altro che a partire dai termini a 4 atomi di carbonio i punti d'ebollizione degli eteri sono superiori a quelli degli alcooli corrispondenti e sempre in maniera crescente col numero degli atomi di carbonio (2), come mostra la seguente tavola:

Alcooli		Eteri	Differenza nel p. e.
metilico p. e.	66°	— 23°,65	— 89°,65
etilico	78 ,4	+ 34 ,97	43 ,43
propilico	97 ,4	90 ,7	6 ,7
butilico normale	117 ,5	140 ,5	+ 23 ,0
isobutilico	108 ,4	122 ,5	14 ,1
isoamilico	131 ,6	172	41 ,4
eptilico normale	175 ,5	260	84 ,5
ottilico „	195 ,5	287	91 ,5
cetilico	344	superiore a 350° (3)	—

e nella serie aromatica:

benzilico	206°	296°	+ 90°
p. cuminico	246	circa 350	—

Similmente a partire da questo limite sino a tutti i termini su-

(1) American chem. Journ. 6, 243.

(2) Nel trattato di Richter-Anschutz I, Band (VIII Aufl.), pag. 139 è detto erroneamente " Die Siedepunkte der Aether liegen stets beträchtlich niedriger als die der entsprechenden Alkohole ".

(3) Fridau ne aveva dato il p. e. 300° che io ho corretto. Si vegga il capitolo sull'alcool cetilico.

periori, il nuovo metodo di preparazione degli esteri, che io descrivo, per mezzo dei sali inorganici, è preferibile agli altri finora conosciuti per facilità, rapidità di esecuzione e rendimento, come vedremo nel corso di questa memoria.

IV.

Alcool butilico normale.

1.° *Con solfato di rame.* Riscaldai alla solita stufa ad olio a 195-205° per 48 ore due tubi chiusi contenenti per gr. 10 di alcool uno lo stesso peso di sale anidro e l'altro gr. 0,5.

All'apertura di essi nessuna pressione. Nel primo notai piccola quantità di fiocchi nerastri, che ne tapezzavano le pareti; trattai tutto con acqua, separai l'olio per mezzo di un imbuto a rubinetto [1], lo filtrai su carta asciutta e lo distillai. Passato l'alcool butilico, rimasto inalterato, la temperatura salì alquanto rapidamente al di sopra di 118° e tra 135-142° si raccolse un po' più della metà del prodotto.

Dal secondo tubo invece ottenni piccolissima quantità di etere, e il resto alcool inalterato.

2.° *Con cloruro ferrico.* Riscaldai nelle solite condizioni a 195-205° per 24 ore gr. 10 di alcool e gr. 1 di sale. All'apertura del tubo nessuna pressione. Il prodotto conteneva una sostanza bianco-sporca cristallizzata in gran parte in aghi con qualche cencio nero e un liquido di colorito rosso-bruno intenso. Decantai tutto su un filtro, distillai il liquido e asciuttai la parte solida spremendola bene tra carta.

Liquido: incominciò a bollire a 74° e ne raccolsi circa un decimo tra 74-100°, cinque decimi tra 100-124° e quattro tra 124-142°. La prima porzione era cloruro di butile (p. e. 77°,6), difatti ridistillata bollì in gran parte a 74-79° e mentre non conteneva cloro ionico, bruciata con ossido di calcio diede abbondante precipitato

[1] Credo bene avvertire che bisogna ricorrere il meno possibile all'estrazione dei prodotti della reazione per mezzo di etere etilico, poichè si riesce difficilmente in seguito a separarlo del tutto degli altri esteri.

di cloruro d'argento. Le altre due frazioni, ridistillate a parte frazionatamente, fornirono alcool ed etere butilico nel rapporto sudetto.

Sostanza solida: presentò il seguente comportamento: era solubile completamente nell'acqua fredda, lasciando pochissimi fiocchi oscuri, che in gran parte si scioglievano per l'aggiunta d'acido cloridrico, e la soluzione acquosa non dava affatto precipitato nò colorazione con solfocianato potassico, mentre lo dava abbondantemente, di colorito bleu, con ferricianuro. L'analisi seguente dimostrò che era cloruro ferroso cristallizzato con due molecole di acqua.

Gr. 0,3342 di sostanza fornirono gr. 0,5712 di cloruro d'argento.

	trovato %	calcolato per $FeCl_2.2H_2O$
Cl	42,28	43,55

La piccola differenza in meno sul trovato si deve attribuire ad una scarsa quantità di sostanza organica ch'essa conteneva, come mostra il risultato della seguente combustione, eseguita in presenza di spirale di argento:

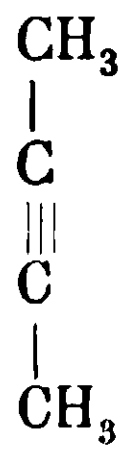
Gr. 0,9100 di sostanza fornirono gr. 0,0244 di CO_2.

	trovato %
C	0,73

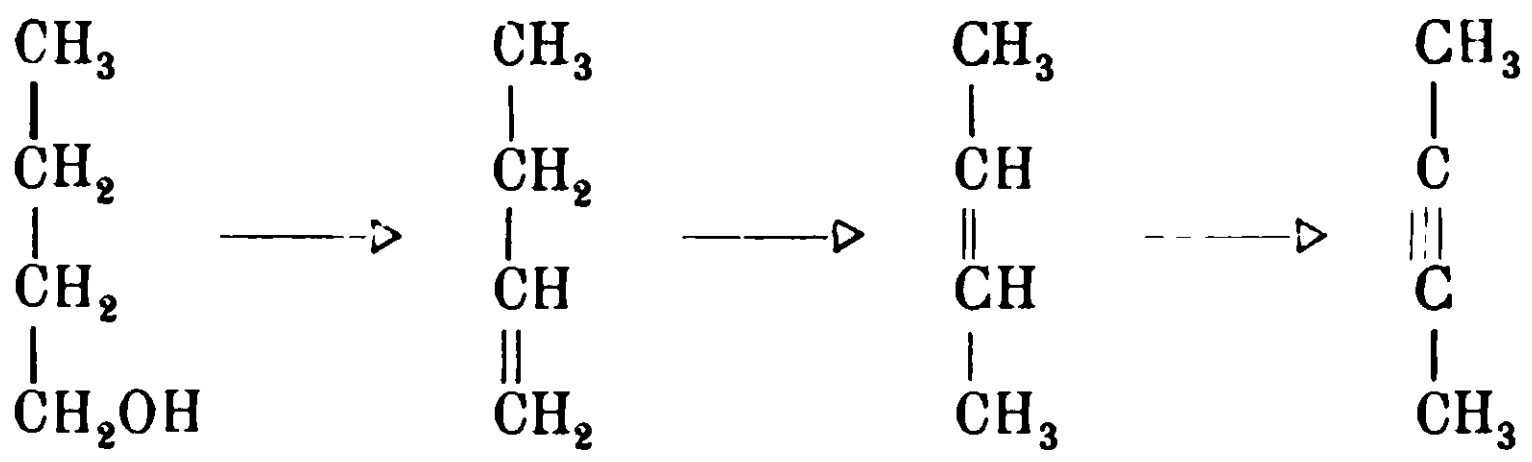
Il comportamento del cloruro ferrico sull'alcool butilico è stato quindi identico a quello sugli altri alcooli, soltanto il sale si è ottenuto meglio cristallizzato e mancavano anche tracce di sale ferrico. È degno di nota poi il fatto che, malgrado la notevole formazione di cloruro di butile, il rendimento in etere fu inferiore che nel caso seguente.

3.° *Con solfato stannoso.* Riscaldai per 24 ore tra 165-205° gr. 2,3 d'alcool con gr. 0,23 di sale. All'apertura del tubo notai debole pressione con sviluppo di gas che bruciava a contatto della fiamma. Il prodotto e il gas avevano forte odore agliaceo. Il liquido decantato incominciò a bollire a circa 100°, poi la tempe-

ratura salì rapidamente e un po' meno della metà del prodotto distillò tra 100-125° e un po' più tra 125-143°. Queste due frazioni, ridistillate, fornirono circa il 45 % di alcool e il 55 % di etere, che aveva perduto l'odore agliaceo. Si riscontrava esso semplicemente nelle prime due gocce raccolte vicino a 100°, che non davano però precipitato con nitrato d'argento ammoniacale. Quantunque non sia riuscito ad isolare il prodotto, credo si debba attribuire alla formazione di tracce di metilacetilene:



formatosi per la seguente trafila di reazioni secondarie, che accompagnano l'eterificazione:



È noto difatti per le esperienze di Le Bel e Greene [1] che l'1-butene tende a trasformarsi in isobutene; nel quale, trovandosi due idrogeni metinici vicini, per quello che ho detto avanti, avviene facilmente l'ossidazione in dimetilacetilene.

4.° *Con cloruro di zinco.* Riscaldando i due corpi nelle condizioni e proporzioni delle due esperienze precedenti riottenni l'alcool del tutto inalterato.

Riassumendo i quattro sali cimentati si comportano su quest'alcool come sui precedenti, aumenta soltanto un po' il rendimento in etere.

[1] Beilstein I, 230 (III aufl.) e Amer. Chem. Juorn. 2, 24.

L'etere butilico normale fu preparato la prima volta da Lieben e Rossi [1] per l'azione dell' ioduro di butile sul sodiobutilato: si formò assieme butilene.

Dobriner [2], ne ripetè la preparazione, e asserisce per questo e gli omologhi superiori che il rendimento è scarso, di circa il 25 %, e migliora un poco se si fa compire la reazione in tubi chiusi. Egli quindi tentò di prepararli per l' azione dei ioduri di alchili sull' ossido d' argento in grande eccesso, ma senza risultato.

Se si pensa poi al tempo e alla spesa che richiede la preparazione dell'ioduro dell'alchile, si comprenderà l'esattezza di quanto ho detto avanti, che cioè i metodi da me descritti in questa memoria da questo etere in poi sono di gran lunga più economici e pratici di tutti gli altri.

V.

Alcool isobutilico.

1.° *Con solfato di rame.* Riscaldai al solito a 195-205° per 48 ore in un tubo gr. 10 di alcool e altrettanto in peso di sale anidro e in un altro gr. 0,5 di sale per gr. 10 d'alcool. Nell'aprirli soltanto nel primo trovai leggera pressione, con sviluppo di gas il quale alla fiamma si accese. Trattai i prodotti con acqua, disseccai con cloruro di calcio gli olii che si separarono e distillai. Del liquido ricavato dal primo tubo ne passò un po' più della metà sino a 110° e un po' di più tra 115-125° e rimasero poche gocce per le quali la temperatura arrivò a salire sino a 140°. Le due pozzioni principali, ridistillate frazionatamente, fornirono alcool inalterato ed etere quasi a parti uguali.

Nel secondo tubo ottenni soltanto piccole quantità di etere.

Questo sale si comporta quindi sull' alcool isobutilico come sul butilico, con la differenza che si formano, assieme all' etere, piccola quantità d'isobutene e polimeri di esso.

(1) Bulletin d. la Societé chim. **19** (1873), 310.
(2) Loc. cit.

2.° *Con cloruro ferrico.* Riscaldai in tubo chiuso per 24 ore a 195-205° gr. 10 di alcool isobutilico con gr. 1 di sale. All'apertura del tubo notai leggera pressione con sviluppo di poco gas che bruciava, e, come per l'alcool butilico, il prodotto della reazione era costituito da un liquido colorato in rosso bruno e da un sale bianco sporco, che era anch'esso cloruro ferroso cristallizzato.

Il liquido incominciò a bollire a circa 60° e sino a 100° ne distillò circa un decimo; del rimanente metà passò sino a 105° e l'altra metà sino a 109° e rimase uno scarsissimo residuo solido, il quale, riscaldato ancora, si decompose con rigonfiamento. Disseccate queste tre frazioni sul cloruro di calcio e ridistillate frazionatamente la prima fornì poche gocce tra 65-72°: era cloruro d'isobutile (p. e. 68°,5), difatti non conteneva cloro ionico, ma bruciato con calce dava abbondante precipitato di cloruro d'argento; e la seconda e la terza diedero il 60 % di liquido p. e. 102-103° e il resto alcool inalterato p. e. 108-109°, senza alcuna traccia d'etere isobutilico.

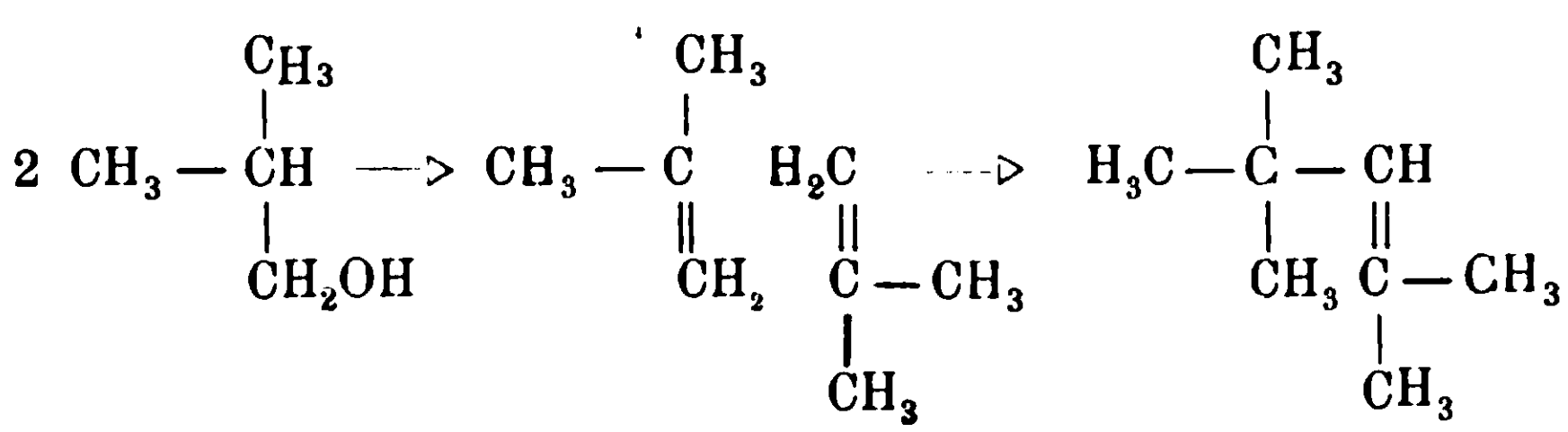
Il prodotto principale della reazione era diisobutene, di cui possedeva il punto d'ebollizione 102-103°.

All'analisi gr. 0,2531 di sostanza fornirono gr. 0,7948 di CO_2 e gr. 0,3284 di H_2O;

	trovato %	calcolato per C_8H_{16}
C	85,66	85,71
H	14,42	14,39

Decolorava rapidamente l'acqua di bromo e il permanganato potassico e si ossidava con facilità col miscuglio cromico, dando principalmente acetone ed acido trimetilacetico p. f. 35-36°.

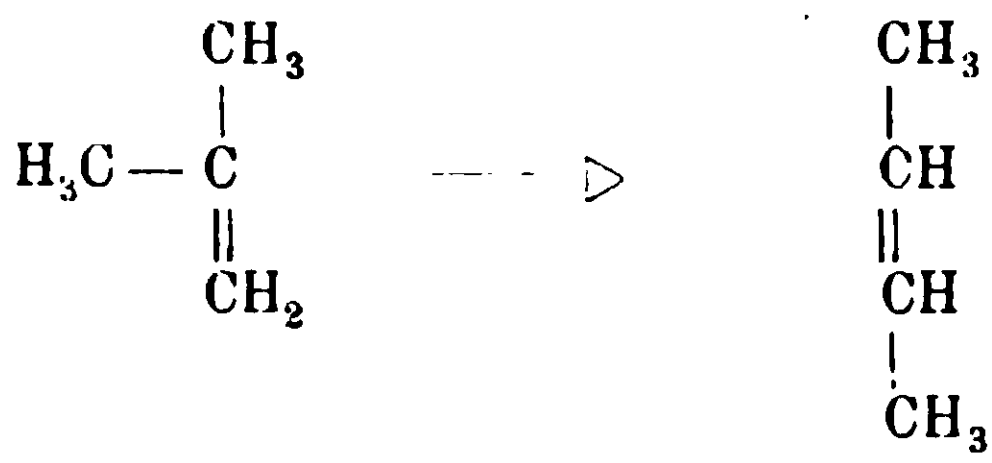
Esso si era formato per la seguente trafila di reazioni:



Quest'idrocarburo era stato ottenuto finora da Butlerow [1] per l'azione dell'acido solforico sul trimetilcarbinolo o sull'isobutene; e da Lermontoff [2] per quella dell'ioduro d'isobutile terziario sull'isobutene in presenza di ossido di calcio. Il metodo che ho trovato e specialmente quello con solfato stannoso, che descriverò qui appresso, è senza dubbio preferibile.

3.° *Con solfato stannoso.* Riscaldai i due corpi nelle proporzioni e condizioni dell'esperienza precedente.

All'apertura del tubo non trovai alcuna pressione, emanava leggiero odore agliaceo, dovuto anch'esso molto probabilmente alla formazione di tracce di dimetilacetilene $CH_3.C \equiv C - CH_3$; poichè Le Bel e Greene [3] osservarono pure la tendenza dell'isobutene a trasformarsi in butene simmetrico:



il quale dà il metilacetilene, per la nota ossidazione. Trattai il prodotto della reazione con acqua, separai l'olio, lo disseccai su cloruro di calcio e lo distillai: incominciò a bollire a 90° e sino a 105° si raccolse circa il 65 % di prodotto e il resto sino a 108°, lasciando uno scarsissimo residuo a p. e. molto elevato. Le due frazioni raccolte, distillate frazionatamente, fornirono diisobutene p. e. 102-103° e alcool isobutilico inalterato p. e. 108-109°, nel rapporto sudetto.

4.° *Con cloruro di zinco.* Nelle condizioni delle due esperienze precedenti ho riottenuto l'alcool del tutto inalterato.

Ho fatto notare in altro sito di questa memoria il comporta-

(1) Bulletin de la Societé chim. **27** (1877) 370.
(2) „ „ „ **29**, 370.
(3) L. c.

mento apparentemente eccezionale dell' alcool isobutilico rispetto ai sali, per cui si ottiene l' etere soltanto col solfato di rame, e al contrario il diisobutene con gli agenti più energici cloruro ferrico e solfato stannoso, e ne ho dato l'interpretazione.

L'etere isobutilico era stato preparato da Wurtz [1] per l'azione dell'ioduro d'isobutile nell'isobutilato potassico.

VI.

Alcool isoamilico.

Fu il primo alcool della serie alifatica che studiai e, perchè anche poco costoso, vi eseguii maggior numero di esperienze per fissare le migliori condizioni.

Il metodo per separare il prodotto ottenuto essendo sempre quello che ho descritto, mi limiterò ad esporre i risultati.

1.° *Alcool soltanto.* Lo riscaldai in tubi chiusi per ottanta ore a 195-205° e rimase inalterato.

2.° *Con solfato di rame anidro. a).* Lo feci ricadere per molte ore all'ebollizione a pressione ordinaria su molto sale, e rimase inalterato.

b) Ne preparai tubi chiusi contenenti per gr. 10 di alcool gr. 0,5 di sale e li riscaldai alla stufa a 195-205° per 48 ore: ottenni il 15 % di etere e il resto alcool inalterato.

c) Riscaldai in tubi chiusi pesi uguali di alcool e di sale per 48 ore: ottenni il 60 % di etere e il resto alcool inalterato.

d) Riscaldai i tubi, preparati come nell' esperienza precedente, a 200-224° per 96 ore: all'apertura di essi non notai alcuna pressione, in mezzo al prodotto trovai un po' di sostanza di aspetto carbonioso e tutto il liquido separato era etere isoamilico; riscaldando invece alla medesima temperatura soltanto per 20 ore ottenni circa il 40 % di etere.

e) Riscaldai finalmente tubi, sempre con pesi uguali delle due sostanze, a 240-250° per 11 ore: nell'aprirli notai debole pressione

[1] Beilstein, I, 298 (III Aufl): Ann. Chim. Phys. [3], 42, 153.

e il gas che si sviluppò si accese a contatto della fiamma e spargeva odore di anidride solforosa; in mezzo al prodotto della reazione trovai delle scaglie carboniose, splendenti, assieme a discreta quantità di rame ridotto; ma il liquido, che separai col solito trattamento, era esclusivamente etere isoamilico. A questa temperatura quindi l'eterificazione avviene abbastanza rapidamente, mentre si formano assieme tracce di amilene e prodotti complessi d'ossidazione.

3.° *Con solfato di rame cristallizzato.* Riscaldai gr. 10 di alcool con gr. 2 di sale cristallizzato a 195-205° per 48 ore e riottenni tutto l'alcool inalterato. Vedremo invece che nella serie aromatica sia il sale anidro che quello idrato agiscono ugualmente.

4°. *Con cloruro ferrico. a*). Alcool gr. 10 e sale gr. 1. Ne preparai due tubi che riscaldai simultaneamente per 24 ore tra 195-205°. Nell'aprirli nessuna pressione nè sviluppo di gas. Con la distillaziona separai cloruro d'isoamile in piccola quantità p. e. 100-102°, alcool inalterato circa il 40 % p. e. 130-134° ed etere circa il 50 %. Nessuna traccia di diisoamilene il quale, come è noto, bolle a 154-156°. Il cloruro ferrico al solito si era in gran parte ridotto in ferroso.

b) Alcool gr. 10 e sale gr. 2. Due tubi riscaldati come nell'esperienza precedente. Volendo ricercare se si fossero formati gli alcoolati, decantai il prodotto ottenuto attraverso un filtro asciutto (sul quale non rimase che cloruro ferroso contenente poco cloruro ferrico), e, senza trattare con acqua, distillai. Raccolsi maggiore quantità di cloruro d'isoamile, poco alcool e molto etere; ma invece di spingere la distillazione sino a secco, mi fermai quando ancora rimaneva un po' di liquido nel palloncino, lo filtrai a caldo rapidamente su filtro asciutto a riparo dell'umidità in un piccolo bicchiere e, dopo aver constatato che trattandone un poco con acqua la soluzione acquosa non conteneva nè ferro nè cloro, lo conservai nel vuoto su paraffina. Nulla cristallizzò anche dopo lunghissimo riposo e, lasciando evaporare sino a secco, rimase un residuo di colorito rosso bruno attaccaticcio, di aspetto resinoso, che non conteneva nè ferro nè cloro ionico, ma bruciato ne forniva tracce.

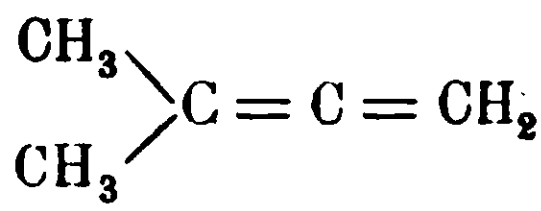
Sul filtro rimase un po' di sostanza solida rossa molto oscura che, spremuta bene tra carta e disseccata nel vuoto su paraffina, presentò il seguente comportamento: riscaldata su lamina di platino bruciava in buona parte con fiamma e lasciava un residuo il quale non si scioglieva nell'acqua, bensì nell'acido nitrico diluito, e questa soluzione conteneva ferro, ma non cloro; non si scioglieva nell'acqua nè a freddo nè all'ebollizione e nel solvente non si riscontrava nessuno di quei due elementi; si scioglieva viceversa quasi del tutto facendola bollire a lungo con acido nitrico diluito; ma non constatai sviluppo di alcool isoamilico, nella soluzione trovai ferro e cloro.

5.° *Con solfato stannoso.* Avendo constatato nelle esperienze con gr. 10 di alcool e gr. 1 di sale che si formava in piccola quantità, oltre all'etere, una sostanza a punto d'ebollizione molto basso, ne eseguii altre nelle quali impiegai gr. 2 del sale per riuscire ad isolarla. Il riscaldamento a 195-205^0 durava al solito 24 ore. Il prodotto veniva filtrato rapidamente a riparo dell'umidità (evitando quindi il trattamento con acqua). Il sale, molto umido per acqua, restava tuttavia attaccato in gran parte alle pareti del tubo; spremuto tra carta e disseccato non bruciava ed era solfato stannoso, quasi del tutto inalterato.

Il liquido aveva reazione fortemente acida, incominciava a bollire a circa 35^0 e sino a 100^0 su gr. 20 di alcool si raccolsero circa 2 cc. di distillato, poi la temperatura salì rapidamente passando poco sino a 150^0 e il resto tra 160^0-173^0 ed era etere senza alcuna traccia di diisoamilene; e se, come ho fatto col cloruro ferrico, invece di riscaldare sino a secco, se ne lasciava una frazione nel palloncino e si filtrava, col raffreddamento nel vuoto nulla cristallizzava; all'aria col lungo riposo si separava una gocciolina acquosa e qualche fiocco di colore bruno: il liquido etereo sovrastante conservava la reazione acida, ma agitandone un po' con acqua, la soluzione acquosa non dava precipitato con cloruro di bario. Se però se ne bruciava un'altra porzione in presenza di carbonato sodico secco, si scioglieva quindi in acqua e si acidificava con acido nitrico, questa soluzione conteneva scarsa quantità di acido solforico, ma niente stagno, il quale si trovava invece in

piccola quantità nella gocciolina acquosa e nei fiocchi che si erano separati.

La frazione raccolta al di sotto di 100°, proveniente da quattro preparazioni, fornì un liquido incoloro a p. e. costante 40°, di odore fortemente agliaceo. Esso era α-dimetilallene (3 metil-1-2 butandiene):



di cui aveva il punto d'ebollizione.

Difatti gr. 0,2243 di sostanza fornirono gr. 0,7253 di CO_2 e gr. 0,2398 di H_2O:

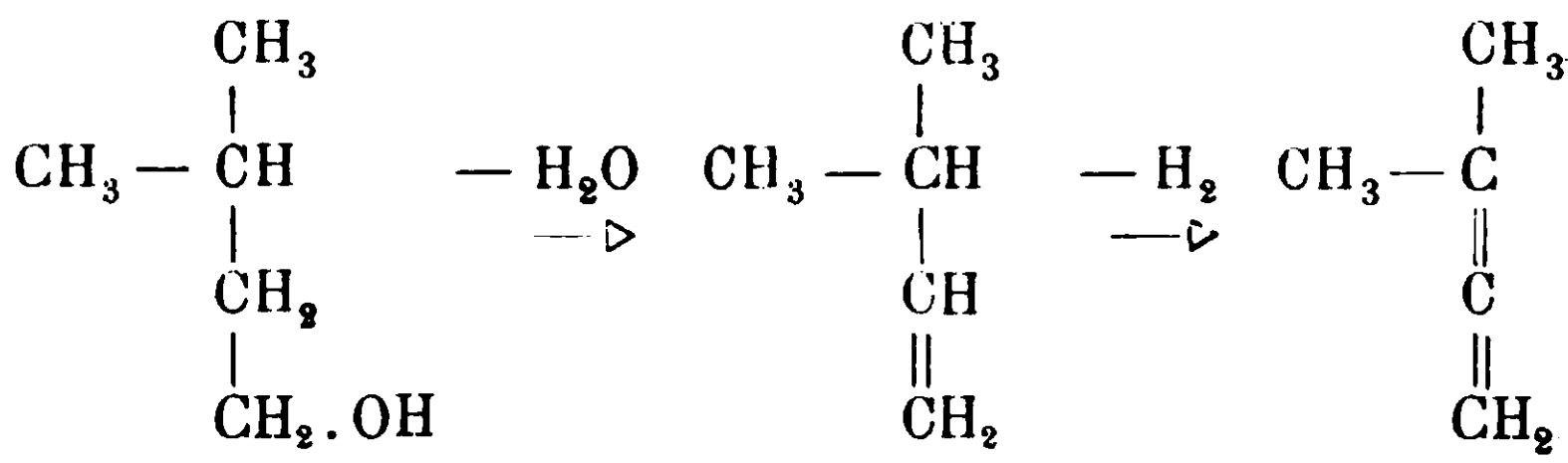
	trovato %	calcolato per C_5H_8
C	88,19	88,24
H	11,88	11,76

Decolorava rapidamente il bromo e la soluzione di permanganato potassico, non dava precipitato con nitrato d'argento ammoniacale e ossidato con miscuglio cromico dava principalmente acido acetico, acido formico ed acetone.

Quest'idrocarburo era stato preparato finora da Albitzky [1] per azione della potassa alcoolica sul bromotrimetiletilene; e da Faworsky [2] riscaldando isopropilacetilene$(CH_3)_2$ CH.C : CH, ovvero bromuro di trimetiletilene $(CH_3)_2$.CHBr.CHBr.CH_3 con potassa alcoolica. Il metodo di preparazione che io ho trovato è preferibile, e il rendimento, che per ora possiamo dire scarso, aumentando ancora la quantità del sale o la temperatura della reazione migliora.

In altra parte di questa memoria ho mostrato ch'esso si produce per la seguente trafila di trasformazioni:

(1) Beilstein III Aufl., I, 131.
(2) „ „ „ ; Berichte XX, 783 Ref.



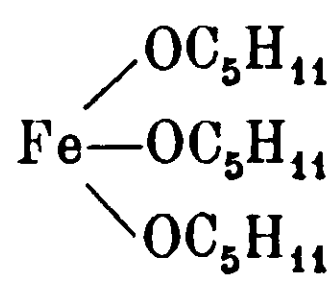
Impiegando gr. 1 di sale su gr. 10 di alcool la reazione si compie allo stesso modo, soltanto è inferiore il rendimento in etere— se ne ottenne circa il 60 $^0/_0$ — e in dimetilallene.

6° *Con cloruro di zinco fuso.* — Con questo sale eseguii tre esperienze, impiegando per gr. 10 di alcool gr. 1, o gr. 2, o gr. 10 di sale e riscaldando per 24 ore a 195°-205°. Nella prima e nella seconda riottenni l'alcool del tutto inalterato, quindi a parità di condizioni di cloruro di zinco sino al 20 $^0/_0$ si mostra un desidratante meno energico anche del solfato di ràme anidro. Nella terza esperienza trovai nel tubo come prodotto della reazione due strati di liquido, di cui il superiore, due terzi dell'intero, giallo chiaro, limpido e scorrevole; e l'inferiore giallo oscuro, denso e torbido contenente in seno qualche gocciolina oscura. Decantai tutto, lavai una volta con acqua, disseccai su cloruro di calcio l'olio separatosi e lo distillai. A circa 60° incominciò a bollire, ma la temperatura salì continuamente e alquanto rapidamente senza alcuna sosta sino a 260° e, per quanto abbia tentato, non sono riuscito con la distillazione frazionata a separare alcun prodotto a punto d'ebollizione costante.

7° *Con cloruro d'isoamile.* — Riscaldai in tubo chiuso gr. 10 di alcool con gr. 2 di cloruro d'isoamile p. e. 100°-101° per 24 ore e a 195°-205°. Riottenni i due prodotti impiegati del tutto inalterati, senza alcuna traccia d'etere.

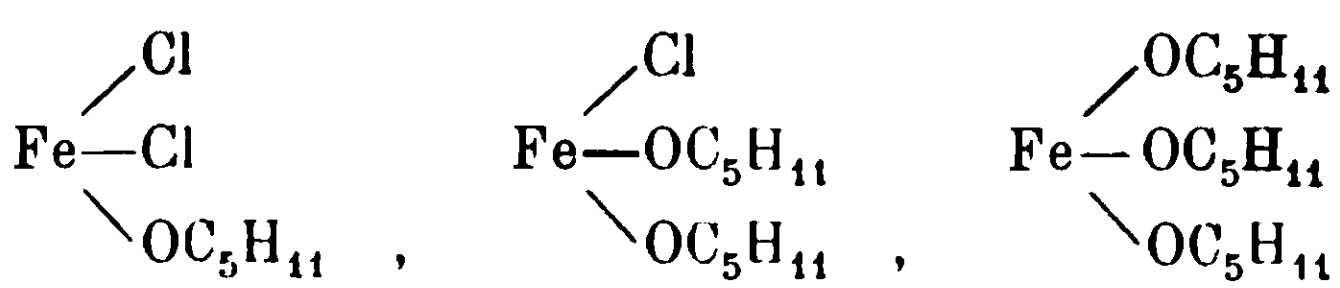
Decomposizione del calore degl'isoamilati ferrici.

Tentai di preparare l'isoamilato:



col metodo usato da Grimaux [1] per l'etilato ferrico, sciogliendo cioè una molecola di $FeCl_3$ in alcool isoamilico assoluto e aggiungendovi la soluzione isoamilica di tre molecole d'isoamilato sodico: si formò subito un precipitato biancastro di cloruro sodico e la soluzione divenne rosso-oscura; ma non tutto il cloro fu precipitato, anche riscaldando all'ebollizione, e rimase una parte d'isoamilato sodico inalterata; difatti filtrato nel vuoto il liquido, agitandolo con acqua, questa acquistò reazione alcalina e molto cloro ionico. Col riposo anche prolungato si depositò soltanto un altro po' di cloruro sodico, e, pure concentrando la soluzione, scacciando un po' del solvente, non riuscii ad ottenere alcun prodotto nuovo cristallizzato.

Pensai allora d'utilizzare questa soluzione di alcoolati ferrici per istudiarne il loro comportamento rispetto all'azione del calore. Scacciato a bagno di lega tutto il solvente, sovrariscaldai il residuo di colorito rosso oscuro, sino a 240°: non ottenni alcuna traccia d'etere isoamilico, il quale bolle a 170°. È da escludere quindi ch'esso si possa formare per decomposizione degli alcoolati:



che, è da ritenere, si saranno formati nel doppio scambio.

Riassumendo i quattro sali si comportano sull'alcool isoamilico come su quelli normali studiati, eccetto il solfato stannoso che, oltre l'etere, dà piccola quantità di dimetilallene.

Il rendimento in etere va sempre aumentando col crescere del peso molecolare dell'alcool.

È interessante il fatto che il cloruro d'isoamile con la concentrazione di 2 : 10 a 200° non esercita azione sull'alcool isoamilico, segnando esso una grande differenza col comportamento del cloruro ferrico.

[1] L. c.

Per decomposizione col calore degl' isoamilati di ferro non si forma etere isoamilico.

L'etere isoamilico si purifica facilmente per ripetute distillazioni frazionate, ovvero facendolo ricadere in presenza di pezzettini di sodio e in corrente d'idrogeno. Bolle a 172°. Era stato preparato da Wurtz (1) e da Ferkin (2) col metodo di Wiallamson.

VII.

Alcool eptilico normale.

Ho detto avanti che a partire da questo termine l'eterificazione avviene con grande facilità facendo ricadere l'alcool col sale a pressione ordinaria.

Anche in questo caso non con tutti i sali avviene il fenomeno e tra gli attivi si trovano delle notevoli differenze.

L'alcool impiegato proveniva dalla Fabbrica di Kahlbaum e bolliva a 175°-176°.

1° *Con solfato di rame anidro.* — *a*) Versai in un palloncino gr. 3 di alcool e gr. 0,3 di sale e riscaldai a bagno d'olio per 4 ore. Quando il liquido incominciò a ricadere sentii crepitio e osservai nella canna del refrigerante qualche gocciolina d'acqua, che si era eliminata, e che lo provocava. Dopo raffreddamento il prodotto della reazione era di colorito bruno e conteneva pochi fiocchi neri in sospensione: trattai con acqua, filtrai su carta asciutta l'olio separatosi e distillai: ne raccolsi circa metà tra 170°-240° e l'altra metà tra 240°-263°.

Queste due frazioni, ridistillate frazionatamente, forniscono 50 % d'etere p. e. 260° e altrettanto di alcool inalterato.

b) Gr. 5 di alcool e gr. 5 di sale, messi a ricadere ugualmente per 4 ore, si comportarono come nel caso precedente e il prodotto della reazione fornì poco più del 50 % di etere e il resto alcool inalterato.

A differenza quindi dei primi termini alifatici, la presenza di

(1) Jahrb. d. Chemie, 1856, 564.
(2) Journ. pr. Ch. [2], 31, 513.

un eccesso di sale non ha accelerato molto la velocità d'eterificazione.

2° *Con cloruro ferrico.* — Impiegai gr. 3 di alcool e gr. 0,3 di sale e feci ricadere all'ebollizione per 2 ore. Avvenne subito l'eliminazione d'acqua col crepitio e il liquido e il deposito salino diventarono di colorito bruno. Dopo raffreddamento decantai il liquido, evitando la caduta delle goccioline d'acqua e lo distillai. Scacciata l'acqua, che trascinò un po' d'olio contenente cloro non ionico (cloruro d'eptile p. e. 160°) la temperatura salì rapidamente e raccolsi un po' più della metà tra 170°-240°, e un po' meno tra 240°-263°. Queste due frazioni ridistillate fornirono circa il 40 % d'etere eptilico e il resto alcool inalterato.

3° *Con solfato stannoso.* — Impiegai pure gr. 3 di alcool e gr. 0,3 di sale e feci bollire per 2 ore. Tutto procedette come nel caso precedente, soltanto il liquido si colorò in giallo e, decantato e distillato, fornì 35 % di etere e il resto alcool inalterato.

4° *Con cloruro di zinco fuso.* — Eseguii tre esperienze con proporzioni diverse.

a) Gr. 3 di alcool e gr. 0,3 di sale all'ebollizione a ricadere per 3 ore: riottenni l'alcool del tutto inalterato.

b) Gr. 4 di alcool e gr. 1,40 di sale a ricadere all'ebollizione per 5 ore: riottenni gran parte dell'alcool inalterato e soltanto per le ultime gocce la temperatura arrivò a salire sino a 208°, accennando che in queste condizioni è avvenuta forse in piccolissima parte l'eterificazione.

c) Gr. 2 di alcool e gr. 3 di sale a ricadere per 4 ore. Trattai poscia il prodotto della reazione con acqua, separai l'olio e lo distillai: incominciò a bollire a 90° con breve sosta tra 92°-97° e assieme a poca acqua passò un olio che scolorava l'acqua di bromo; poscia la temperatura salì rapidamente sino a 170° e tra 173°-176° distillò tutto il rimanente. Nessuna traccia di etere. La piccola frazione raccolta tra 92°-99°, ridistillata, segnò la temperatura 97°-99°: era eptene.

Il medesimo miscuglio, riscaldato soltanto a bagno maria per 8 ore, ridiede tutto l'alcool inalterato.

5° *Con solfato di zinco.* — Feci bollire per 4^h 30′ gr. 3 di alcool con gr. 1 di sale cristallizzato e polverizzato: riottenni tutto l'alcool inalterato.

6° *Con cloruro stannoso.* — *a*) Gr. 3 di alcool e gr. 0,3 di sale riscaltati all' ebollizione per 2 ore: riottenni pure l'alcool inalterato.

b) Siccome questo sale eterifica l'alcool ottilico, volli studiare se alla temperatura d' ebollizione di quest'alcool avveniva l' eterificazione., Riscaldai quindi il miscuglio nei rapporti sudetti per 4 ore a 196° in tubo chiuso: nove decimi del prodotto della reazione passarono tra 170° - 185°, poi la distillazinne divenne lentissima, mentre la temperatura salì rapidamente sino a 247° e si raccolsero poche gocce. Rimase nel palloncino un residuo solido, in parte carbonioso perchè si spinse troppo il riscaldamento: esso si disciolse in parte in acqua, dando con cloruro mercurico la reazione dei sali stannosi.

Dunque anche a quella temperatura e sotto pressione, che suole rendere più facili queste reazioni, dopo 4 ore non si hanno che tracce di etere, mentre l'alcool ottilico, come vedremo, vien bene eterificato.

7° *Con solfato ferroso ammonico.* — Impiegai gr. 3 di alcool e gr. 1 di sale cristallizzato e polverizzato e feci bollire per 4 ore: riottenni l' alcool inalterato e soltanto per le ultime gocce la temperatura salì sino a 205°.

Anche in tubo chiuso il medesimo miscuglio, riscaldato a 196° per 4 ore, fornì l'alcool inalterato. Vedremo pure che questo sale eterifica invece l'alcool-ottilico.

Riassumendo, dei sette sali dei quali ho studiato l'azione su questo alcool a pressione ordinaria e alla temperatura d' ebollizione agiscono come eterificanti il solfato di rame anidro, il solfato stannoso e il cloruro ferrico; non lo eterificano il cloruro stannoso (o molto lentamente) il solfato ferroso ammonico e il solfato di zinco.

L' etere eptilico per il suo punto d' ebollizione, che ho trovato 260°, molto distante da quello dell'alcool, si può purificare molto facilmente per ripetute distillazioni.

Se si fa ricadere sul sodio anche in corrente d'idrogeno viene lentamente decomposto in eptane e aldeide eptilica, quindi si abbassa il punto di ebollizione e il prodotto acquista la reazione aldeidica col nitrato d'argento ammoniacale, reso sensibile con un po' di potassa, che prima non aveva.

Quest'etere era stato preparato da Dobriner [1] per l'azione del cloruro d'eptile sull'eptilato sodico.

VIII.

Alcool ottilico normale.

Lo studio di quest'alcool è molto istruttivo, perchè dimostra chiaramente come vada aumentando a grado a grado la sensibilità degli alcooli rispetto ai sali col crescere della grandezza della molecola.

Ho eseguito su di esso parecchie esperienze e sempre a pressione ordinaria.

1° *Con solfato di rame anidro.* — Feci bollire gr. 3 di alcool e gr. 0,3 di sale a ricadere a bagno d'olio per 4 ore. Notai subito il solito crepitio caratteristico dell'eliminazione di acqua. Dopo raffreddamento trattai con acqua il prodotto della reazione, che era di colorito oscuro, filtrai su carta asciutta l'olio separatosi e lo distillai. Passò piccola quantità di liquido tra 195°-270°, poscia la temperatura salì rapidamente a 282° e sino a 284° distillò tutto il prodotto, lasciando nel palloncino uno scarsissimo residuo oscuro. Queste due frazioni, ridistillate, fornirono quasi esclusivamente etere ottilico p. e. 284°.

Si ebbe quindi rendimento quasi teorico, mentre con l'alcool eptilico si raggiunse il 50 %.

Impiegando un peso uguale di alcool e di sale e facendo bollire per lo stesso tempo ottenni i medesimi risultati.

2° *Col cloruro ferrico.* — Riscaldai gr. 3 di alcool e gr. 0,3 di sale a ricadere all'ebollizione per 2^h, 40′. Ottenni assieme a pic-

[1] L. c.

cola quantità di cloruro di ottile, il 40 % circa di etere ottilico e il resto alcool inalterato.

3° *Con solfato stannoso.* — Con le medesime proporzioni di prodotti e durata d'ebollizione dell'esperienza precedente ottenni il 55 % circa d'etere e il resto alcool inalterato.

4° *Con cloruro di zinco.* — Eseguii esperienze con diverse quantità dei due prodotti:

a) Feci bollire a ricadere gr. 3 di alcool con gr. 0,3 di sale per 4 ore e riottenni l'alcool inalterato.

b) Impiegai per gr. 3 di alcool gr. 1 del sale e feci bollire per 4 ore: trattando il prodotto della reazione con acqua e distillando l'olio separatosi, ottenni una porzione principale, circa tre quinti, che distillò tra 120°-130°, e ridistillata passò a 125° ed era octene; poi la temperatura salì rapidamente e sino a 198° raccolsi circa un quarto del liquido, che conteneva octene assieme con alcool, e rimase una piccola porzione di liquido che bollì irregolarmente al di sopra di 190°; ma nessuna traccia di etere.

c) Feci bollire a ricadere gr. 3 di alcool e gr. 3 di sale per 5 ore; l'olio separato col lavaggio con acqua distillò tra 122°-125° in massima parte e rimase nel palloncino circa un quarto il liquido, che passò irregolarmente senza alcun'altra fermata sino a 360°. Anche in queste condizioni si formò quindi octene, assieme a piccole quantità dei suoi polimeri.

5° *Con solfato di zinco.* — Feci bollire a ricadere gr. 3 di alcool con gr. 0,3 di sale cristallizzato e polverizzato per 2 ore e riottenni l'alcool inalterato.

Nelle esperienze descritte i due alcooli eptilico e ottilico si sono comportati analogamente rispetto ai sali impiegati, eccetto differenze nel rendimento. Nei due saggi seguenti si comportano invece in modo diverso.

6° *Con cloruro stannoso.* — *a*) Impiegai gr. 3 di alcool e gr. 0,3 di sale e feci bollire a ricadere per 2^h 40′. Avvenne subito eliminazione di acqua con crepitio. Dopo raffreddamento decantai il li-

quido e lo distillai: ottenni il 50 % di alcool inalterato e 50 % di etere p. e. 284°.

b) Volli vedere se riscaldando questo miscuglio soltanto sino a 176°, temperatura d'ebollizione dell'alcool eptilico, fosse avvenuta eterificazione. Difatti dopo 4 ore di riscaldamento a bagno d'olio a 176° ottenni circa il 30 % di etere ottilico e il resto alcool.

7° *Con solfato ferroso ammonico.* — *a*) Impiegando per gr. 3 di alcool gr. 0,3 di sale e facendo ricadere per un'ora e mezza riottenni l'alcool inalterato.

b) Impiegando invece per gr. 3 di alcool gr. 1 del sale e facendo bollire a ricadere per 4ʰ 30′ ottenni un terzo del liquido come alcool inalterato e due terzi di etere p. e. 284°.

c) Riscaldando un miscuglio preparato come nel caso precedente soltanto sino a 176° a bagno d'olio per 4 ore ottenni circa il 35 % di etere.

8° *Con cloruro rameico.* — *a*) Impiegai per gr. 3 di alcool gr. 0,3 di sale cristallizzato e feci bollire per 1ʰ 40′: decantato il liquido riottenni la massima parte dell'alcool inalterato e soltanto per le ultime gocce la temperatura salì sino a 220°.

b) Impiegando invece per gr. 3 di alcool gr. 1 di sale e facendo ricadere per 3ʰ, 40′ ottenni circa il 20 % di etere.

A differenza quindi del solfato, il cloruro rameico eterifica molto lentamente l'alcool ottilico.

9° *Con cloruro di magnesio.* — Riscaldando all'ebollizione gr. 3 di alcool e gr. 0,3 di sale per 2 ore riottenni l'alcool inalterato.

10° *Con cloruro di alluminio.* — Impiegando al solito per gr. 3 di alcool gr. 0,3 di sale e facendo bollire a ricadere per 2ʰ 40′ riottenni l'alcool inalterato; soltanto per le ultime gocce la temperatura salì sino a 205°.

Vedremo che anche rispetto agli alcooli aromatici il cloruro di alluminio si mostra poco energico nell'eterificarli.

11° *Con solfato di nichel.* — Nel solito rapporto di gr. 3 : 0,3 di sale a ricadere per 1ʰ 40′ l'alcool rimase inalterato.

Riassumendo quindi, eterificano con una certa rapidità l'alcool ottilico all'ebollizione a pressione ordinaria e anche nel rapporto di 1 : 10 di alcool, il solfato di rame anidro, il cloruro ferrico e il solfato stannoso; più lentamente e con maggiore quantità di sale il cloruro stannoso, il solfato ferroso ammonico e il cloruro rameico; non l'eterificano invece il solfato di nichel, di zinco e i cloruri di magnesio e di alluminio.

In tutte le reazioni positive l'alcool ottilico si mostra nettamente più sensibile all'azione dei sali dell'eptilico.

L'etere ottenuto coi varî processi si purifica molto facilmente per ripetute distillazioni frazionate. Ne ho trovato il punto d'ebollizione superiore a quello dato finora, cioè 286-287. Se si fa ricadere sul sodio, anche in corrente d'idrogeno, subisce in piccolissima parte la decomposizione in octene e aldeide ottilica; avviene quindi che, ridistillato incomincia a bollire a circa 125°, ma la temperatura sale rapidamente e le prime frazioni hanno acquistato la reazione aldeidica rispetto al nitrato d'argento ammoniacale, reso sensibile con potassa, che il prodotto primitivo non aveva.

Quest'etere era stato preparato da Moeslinger (1) e in seguito da Dobriner (2) con la solita reazione di Williamson; ma oltre il rendimento scarso che si ottiene con essa, riesce difficile la preparazione dell'ioduro di ottile; poichè nell'azione dell'iodio e del fosforo sia amorfo che ordinario sull'alcool ottilico si forma un miscuglio di diversi corpi, tra i quali anche l'etere.

IX.

Alcool cetilico.

Ho eseguito su quest'alcool diverse esperienze non solo per studiarne il comportamento rispetto ai sali, parallelamente agli omologhi inferiori; ma perchè sperava essendo solido a temperatura ordinaria anche l'etere, si potesse prestare più di tutti alla separazione degli alcoolati. Ho detto avanti che non riuscii ad isolarne alcuno, ma soltanto a svelarne la presenza.

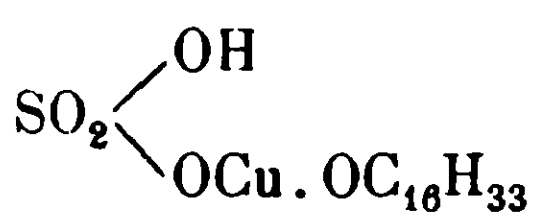
(1) Bulletin de la Societè chimique 27, (1877), 269.
(2) L. c.

L'esperienze furono tutte eseguite a 200° eccetto una a 344° con solfato di rame, riscaldando il miscuglio intimo ben triturato dell'alcool e del sale a bagno di paraffina e dentro tubi da saggio un pò larghi, ma corti, per rendere più facile la sfuggita dell'acqua che si eliminava. Il termometro immerso nella massa serviva anche per agitarla sempre ed evitare la separazione del sale, che su alcuni casi può succedere quasi completa.

1.° *Con solfato di rame anidro. a)* Riscaldai una molecola del sale (gr. 1,60) con una dell'alcool (gr. 2,42) alla temperatura di ebollizione di questo (344°): il solfato venne ridotto in gran parte sino a rame metallico e ottenni quasi esclusivamente acido palmitico, che, cristallizzato dall'alcool, fuse a 62-63°.

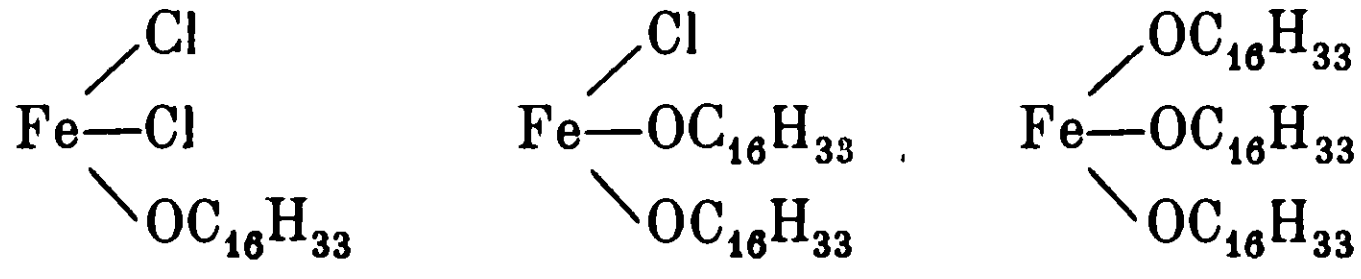
b) Riscaldai il miscuglio fatto come sopra soltanto sino a 200°. A 130° incominciò a svilupparsi acqua e la massa fusa aveva reazione acida, a 180-200° divenne oscura. Continuai a riscaldare a questa temperatura per 20′, sino a che cessò quasi del tutto l'eliminazione dell'acqua. Col raffreddamento ottenni una massa solida, abbastanza fusibile per poterla levare dal tubo raschiandola con una bacchetta. Cristallizzata da alcool a 98 % fornì circa il 40 % di etere cetilico p. f. 56-57° e il resto alcool inalterato.

È degno di menzione il comportamento del sale rimasto indisciolto nell'alcool: esso si disciolse quasi completamente a temperatura ordinaria nell'acqua, però la soluzione filtrata, da principio limpida, a poco a poco s'intorbidò col riposo perchè in seno alla massa si formarono delle scagliette cristalline; l'intorbidamento avvenne poi subito riscaldando all'ebollizione; la sostanza che precipitava a questa temperatura, oleosa a caldo, solidificava col raffreddamento. Per la quantità estremamente piccola però che se ne forma non riuscii a purificarla. Così come fu ottenuta fuse a 40-45° e ritengo perciò sia alcool cetilico, di cui si può spiegare facilmente la formazione ammettendo che assieme al solfato di rame esisteva in piccolissima quantità un sale di questa costituzione:

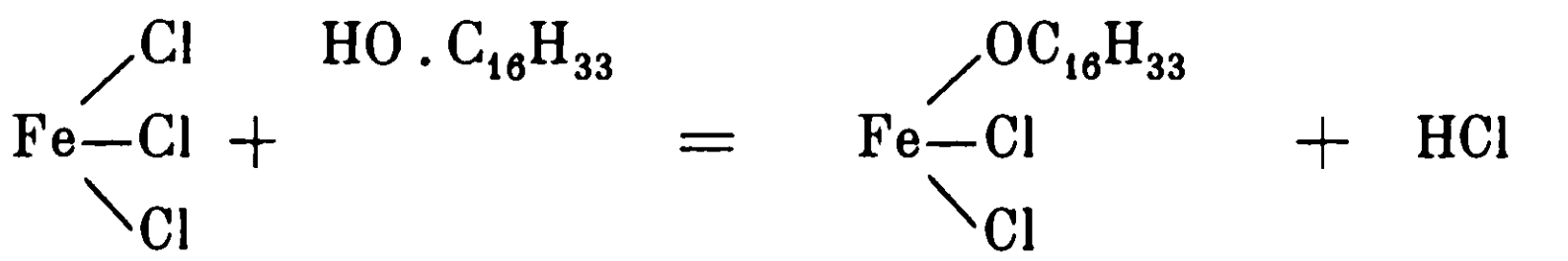


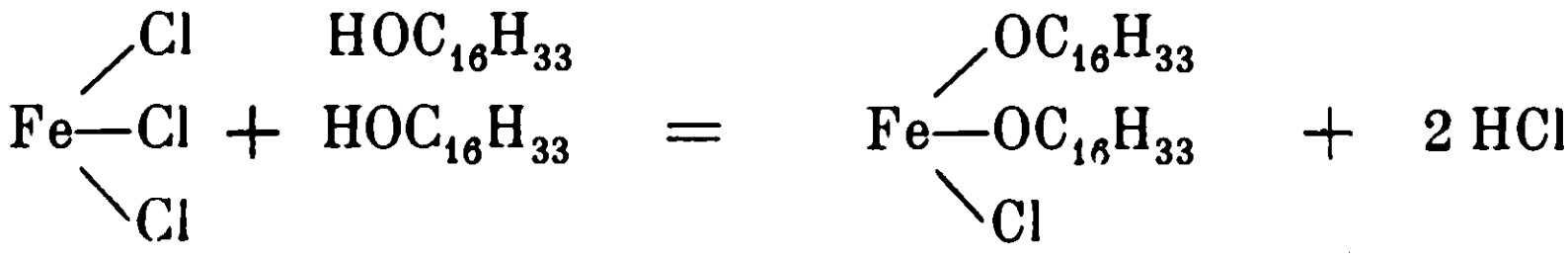
il quale per idrolisi, subì la scissione in solfato di rame rimasto in soluzione, e alcool cetilico, che precipitò.

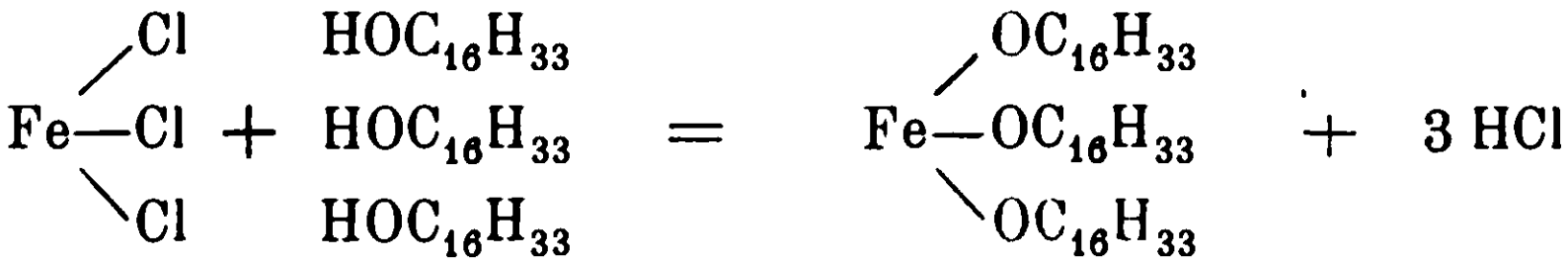
2.° *Con cloruro ferrico.* Eseguii con questo sale molte esperienze, dirette allo scopo d'isolare qualcuno degli alcoolati:



e impiegai quindi successivamente per una molecola di sale (gr. 1,63), una molecola (gr. 2,42) e poi due (gr. 4,84) e poi tre (gr. 7,26) di alcool a diverse temperature che variavano tra 150-200°, secondo le equazioni:







Osservai che appena la massa fondeva, incominciava a svilupparsi acido cloridrico, e a circa 100° abbondantemente in veri torrenti; e mentre con gli ultimi due miscugli la massa restava sempre fusa sino a 200°, nel primo invece fondeva a circa 50°, ma a 105-110° diventava pastoso, quasi solido in modo che si poteva capovolgere il tubo senza che nulla cadesse, e continuando a riscaldarlo a 160° ridiventava più molle. Però trattando sia il prodotto che si era rappreso a 110°, sia quello ottenuto riscaldando sino a 200° con i diversi solventi organici non riuscii a separare altro che etere cetilico: i solventi indifferenti come l'etere, la ben-

zina, la ligroina anidri scioglievano facilmente tutti i prodotti, lasciando il sale inorganico e soltanto dall'etere si otteneva, dopo parziale evaporazione del solvente, un prodotto mal cristallizzato, sporco, di colorito rosso oscuro, che conteneva tracce di materiale inorganico e fondeva irregolarmente tra 50-60°; dagli altri nulla di aspetto cristallino anche con un riposo prolungato: aggiungendovi però dell'alcool assoluto precipitava subito etere cetilico cristallino p. f. 52-57°, che ricristallizzato da alcool fondeva a 56-57°.

Trattando invece i prodotti primitivi delle diverse reazioni con alcool assoluto all'ebollizione e ripetute volte si otteneva subito nelle varie frazioni un prodotto cristallizzato in bellissime scagliette madreperlacee. Quelle che si depositavano dalla prima e seconda estrazione erano di un bel colorito giallo dorato, agitandole con acqua, anche all'ebollizione, non vi cedevano nè ferro, nè cloro; ma bruciate lasciavano uno scarso residuo il quale disciolto in acido nitrico, dava la reazione dell'uno e dell'altro elemento, sebbene in piccola quantità. Incominciava a fondere a 54°, e sino a 200° non era ancora fuso del tutto; ma se si ritornava a cristallizzarle una seconda volta, dall'alcool assoluto fornivano esclusivamente scagliette bianche p. f. 57° e rimaneva sul filtro un po' di sostanza inorganica che, sciolta in acido nitrico conteneva ferro e cloro. Le altre frazioni fornirono scagliette bianche splendenti p. f. 57° di etere cetilico puro.

Dopo avere esaurito il prodotto principale della reazione con alcool assoluto rimaneva una sostanza bruna, la quale non si scioglieva nell'acqua anche bollente e non vi cedeva nè ferro, nè cloro; che si ottenevano invece dopo la combustione della sostanza: questa però, bollita con acido solforico non forniva etere cetilico; non si poteva quindi considerare come un miscuglio di alcoolati, ma come prodotti resinosi che contenevano del materiale inorganico.

Nelle acque madri alcooliche constatai la presenza del cloruro di cetile; scacciando difatti a bagno maria il solvente, rimase un olio, che lavai in soluzione eterea con acqua contenente potassa sino ad eliminazione completa del cloro ionico; bruciandone in seguito una porzione con ossido di calcio ottenni abbondante precipitato di cloruro d'argento. Il cloruro di cetile è stato descritto come olio p. e. 289°.

Non essendo riuscito ad isolare gli alcoolati, tentai di dimostrarne la formazione per via indiretta, trattando a ricadere il prodotto che si rapprende a 110° con ioduro di etile, per cercare di prepararne etere etilcetilico. Scacciato l'ioduro di etile usato in eccesso lavai il prodotto della reazione con acqua all'ebollizione e lo cristallizzai dall'alcool a 98%: raccolsi tre frazioni di prodotto male cristallizzato in scagliette di consistenza pastosa, di colorito rosso oscuro, che fusero irregolarmente tra 20-50°: era un miscuglio di etere etilcetilico, il quale fonde a 20°, e di etere bicetilico il quale a 110° si era già formato, come potei constatare direttamente cristallizzando dall'alcool il prodotto che si rapprende a 110°.

Dirò finalmente che anche impiegando per 1 molecola di cloruro ferrico (gr. 0,82), 6 molecole di alcool cetilico (gr. 7,26), secondo l'equazione:

$$FeCl_3 + 6\,C_{16}H_{33}OH = Fe(OC_{10}H_{33})_3 + 3\,ClC_{16}H_{33} + 3\,H_2O$$
$$= 3(C_{16}H_{33})_2O + FeCl_3 + 3\,H_2O$$

e riscaldando per pochi minuti sino a 200° ottenni etere cetilico con rendimento quasi teorico; ciò che dimostra la sensibilità di quest'alcool rispetto al reattivo.

3.° *Con solfato stannoso.* Anche sull'alcool cetilicó questo sale si mostrò tra i più energici: ne bastarono piccole quantità per provocare l'eterificazione completa, con prodotto che si ottiene puro fin dalla prima cristallizzazione. Impiegai per gr. 2,42 (1 mol.) di alcool gr. 0,53 di sale ($^1/_4$ di mol.). Lo sviluppo di vapor acqueo incominciò a 120°, la massa fusa aveva reazione acida e a 190° divenne un pò oscura. Riscaldai per 20′ tra 180-200° e dopo raffreddamento cristallizzai una volta da alcool a 98°. L'etere così ottenuto in bellissime scagliette bianche madreperlacee fuse a 57°.

Il sale rimasto non disciolto nell'alcool, si disciolse soltanto in parte nell'acqua, dando la reazione dei sali stannosi. Ma da questa soluzione nè col riposo nè col riscaldamento precipitò sostanza organica, a differenza del prodotto ottenuto col solfato di rame.

4.° *Con cloruro di zinco.* Riscaldai gr. 2 di alcool con gr. 0,2

di sale a 190-200^0 per un'ora e mezza: ottenni piccolissima quantità di etere cetilico.

5.° *Con solfato di zinco.* Nelle condizioni dell' esperienza precedente ottenni una quantità un po' maggiore di etere cetilico.

6.° *Con cloruro stannoso* il 30 $^0/_0$.

7.° *Con cloruro rameico* il 15 $^0/_0$.

8.° *Con solfato ferroso ammonico* tracce.

9.° *Con solfato di nichel* pure tracce.

10.° *Con cloruro di magnesio* non se ne forma.

11.° *Con cloruro di alluminio* riscaldando, il miscuglio divenne denso e nello sviluppare acido cloridrico e acqua si rigonfiò, sollevando molta schiuma, tanto che fui costretto a togliere spesso il tubo dal bagno. Il rendimento in etere fu però scarsissimo.

In tutte queste ultime esperienze nei casi in cui si formò etere constatai pure durante la reazione lo sviluppo di acido cloridrico con i cloruri e la reazione fortemente acida con i solfati.

Riassumendo l'alcool cetilico si trasforma molto facilmente a 200^0, e anche prima, in etere per l'azione del solfato stannoso e del cloruro ferrico (ma come metodo di preparazione è da preferire l'uso del primo sale che fornisce prodotto puro fin dalla prima cristallizzazione); meno col solfato di rame anidro, ancor meno successivamente con cloruro stannoso e cloruro rameico. Il solfato di zinco, ferroso-ammonico, nichel, e i cloruri di zinco e di alluminio ne danno tracce, e affatto il cloruro di magnesio.

L'etere cetilico si purifica con grandissima facilità dall'alcool a 96-99 $^0/_0$ dove non è molto solubile, mentre l'alcool vi si discioglie molto facilmente; e perciò sono riuscito a separare l' etere anche quando se n'erano formate delle tracce. E molto solubile invece in etere, benzina e ligroina e da queste soluzioni l'alcool assoluto lo precipita cristallizzato. Si presenta in bellissime scagliette bianche, madreperlacee, di cui Fridau ([1]), che fu il primo a prepararlo

([1]) Beilstein I, vol. 300 (III, Aufl.).

con la reazione di Williamson, diede il p. f. 55°. Io ho trovato invece 57-58°.

Ma in errore incorse questo chimico nell'asserire che distilla a 300°: se ciò fosse stato vero avremmo avuto un'anomalia rispetto al fatto generale, mostrato avanti, che a partire dai termini a 4 atomi di carbonio gli eteri hanno punto d'ebollizione superiore a quello degli alcooli corrispondenti.

Io ho trovato invece che l'etere cetilico puro, quando si riscalda in palloncino Erlenmeyer, incomincia a fornire piccola quantità di prodotto a circa 270° e sino a 300° il termometro sale con una certa lentezza e si riesce a raccogliere, non sempre, come dirò, una o due gocce di distillato; ma da 300° la temperatura sale molto rapidamente sino al di sopra di 360°, riempiendo di mercurio quasi tutta la bolla superiore dei termometri ordinarî con atmosfera di azoto. Se si lascia raffreddare e si ritorna a riscaldare, si ripete il medesimo comportamento, e così avviene sempre per quante volte si ripeta la prova: si può in tal modo riuscire a raccogliere buona parte del prodotto tra 270-300°; anzi se si regola convenientemente la somministrazione del calore si può ottenere una distillazione quasi completa e continua, restando ferma la temperatura tra 270-280°. Il prodotto che si raccoglie però non è omogeneo: esso consta di una parte solida, cristallizzata in squamette splendenti e di un'altra sostanza che, a seconda la temperatura dell'ambiente, è liquida, ovvero fonde al calor della mano: si riesce facilmente a separarle facendo fondere quest'ultima, versando tutto su filtro, spremendo bene tra carta la squamette ed estraendo con etere l'olio dalla carta. Le squamette fondono a 58-59°, cioè 1 a 2 gradi al di sopra dell'etere cetilico. e questo fatto trasse in errore Fridau. Esse però riducono a caldo molto rapidamente il nitrato d'argento ammoniacale reso sensibile per l'aggiunta di un po' di potassa, mentre l'etere non lo riduce anche per ebollizione prolungata. Hanno quindi tutti i caratteri descritti da Kraft [1] per l'aldeide palmitica. L'olio, che si estrae con etere dalla carta, col raffreddamento solidifica, fonde a 20° e distilla a 270°: è cetane.

Possiamo quindi concludere che alla temperatura d'ebollizione

[1] Berichte XIII, 1416.

del cetane (270°) l'etere cetilico si scinde completamente in questo idrocarburo e aldeide palmitica, secondo l'equazione:

$$O\begin{matrix} C_{16}H_{33} \\ C_{16}H_{33} \end{matrix} = C_{16}H_{34} + C_{16}H_{32}O$$

Di questi due prodotti l'idrocarburo era stato ottenuto sinora nel modo più facile per prolungata ebollizione dell'ioduro di cetile con zinco e acido cloridrico (1), oltre che con altri processi più costosi; e l'aldeide con la distillazione secca del palmitato e del formiato di calcio (2). Data però la grande facilità con la quale si può trasformare l'alcool cetilico in etere per mezzo del solfato stannoso, il metodo che io ho trovato è forse consigliabile per ottenere rapidamente i due prodotti.

Tentai pure di distillare l'etere cetilico a pressione ridotta, usando l'apparecchio che ho descritto (3) e riesce tanto utile in queste distillazioni frazionate. Constatai che sotto 2 cm. di mercurio di pressione, quasi appena il prodotto incomincia a bollire, la temperatura sale rapidamente al di sopra di 360°. Però se si toglie il termometro e si distilla a quella pressione, passa alquanto etere inalterato, il quale sia immediatamente, dopo averlo spremuto tra carta, che dopo una sola cristallizzazione dall'alcool a 98 % fonde a 57-58° e così purificato non dà la reazione aldeidica.

Serie aromatica.

Gli alcooli di questa serie sono molto più sensibili all'azione dei sali di quelli della serie grassa.

Ho lasciato compire le reazioni per l'alcool benzilico a ricadere all'ebollizione (207°) e per il cuminico o alla sua temperatura d'ebollizione (242°), o a 200°.

Tutti i sali impiegati erano puri e provenivano dalla Fabbrica C. A. F. Kahlbaum.

(1) Beilstein I, 106 (III Aufl.).
(2) Kraft, l. c.
(3) Gazzetta Chimica italiana, 1899, II. 355.

I.

Alcool benzilico.

Impiegai alcool preparato dall'aldeide pura, col metodo di Cannizzaro, o dal toluene, usando la frazione p. e. 206–207°. Prima di adoperarlo, bruciandone un poco con ossido di calce, mi assicurai che non conteneva cloro.

L'azione che vi esercitano alcuni sali è quasi istantanea, ed è necessario usare tracce di questi su molto alcool, affinchè si possa riuscire ad ottenere l'eterificazione: se si riscalda un pò più a lungo o si adopera maggiore quantità di sostanza inorganica, invece dell'etere, si ottengono dei miscugli di prodotti di condensazione, di aspetto resinoso, a punto d'ebollizione molto elevato, dai quali nulla si riesce a ricavare di definito. Con altri sali invece occorrono perfino delle ore d'ebollizione, affichè si possa ottenere una certa quantità di etere; ve ne hanno di quelli finalmente i quali non esercitano alcuna azione.

Determinare quindi le norme caso per caso è stato il compito di questa parte del lavoro e nell'esporlo raggrupperò lo studio delle reazioni secondo la velocità diversa con la quale si compiono.

A. *Gruppo dei corpi che eterificano molto rapidamente l'alcool benzilico.*

Ascrivo a questo gruppo tutti quei sali o altri corpi inorganici per i quali, affinchè si possa riuscire ad ottenere l'etere è necessario impiegarne soltanto tracce su molto alcool e riscaldare per pochi minuti.

1. *Cloruro ferrico.* *a*). Mescolai gr. 5 di alcool e gr. 0,1 di sale e riscaldai all'ebollizione a pressione ordinaria per dieci minuti. Avvenne subito eliminazione di acqua con forte crepitìo. Col raffreddamento trovai un liquido scorrevole, contenente in seno un pò di sostanza solida bruna, assieme a goccioline d'acqua. Decan-

tai e distillai: passarono poche gocce, compresa l'acqua, sino a 195° — e in queste constatai con la fenilidrazina la presenza di aldeide benzoica ([1]), e, bruciandone un poco con calce, quella di cloro non ionico e quindi di cloruro di benzile — ugualmente poche sino a 240°, la temperatura continuò a salire sempre rapidamente e tra 285-300° distillarono i quattro quinti del totale come liquido denso, incoloro, di odore di mandorle amare. Questa frazione ridistillata, fornì quasi esclusivamente etere benzilico p. e. 294-296°.

Nel palloncino rimase uno scarsissimo residuo, bollente al disopra di 300°.

b). Impiegai in questa seconda esperienza per la medesima quantità di alcool gr. 0,5 del sale: appena questo venne a contatto dell'alcool si sentì come un sibilo e si sviluppò discreta quantità di calore: l'alcool si colorò subito in giallo rossastro e il sale si rapprese in una massa rosso bruna; ciò era avvenuto anche col primo miscuglio, ma in modo poco sensibile. All'ebollizione nulla di diverso dalla prima esperienza. Dopo cinquanta minuti, lasciai raffreddare, si formò una massa solida abbondante e un liquido di colorito rosso oscuro, che decantai e cercai di distillare: si sollevò subito molta schiuma e, passata l'acqua, la temperatura salì, senz'alcuna sosta, sino a 240°, per quanto abbia insistito, null'altro distillò e la massima parte del prodotto rimase nel pallone. Soltanto quando riscaldai fortemente a fuoco diretto, ritornò a bollire, ma il mercurio salì allora rapidamente al di sopra di 360°.

In queste condizioni quindi avvengono condensazioni più complesse della semplice eterificazione.

c). Volli studiare la sostanza che si forma quando i due corpi vengono a contatto. A questo scopo su gr. 15 di alcool, contenuto in una boccetta a collo largo e fondo spesso, versai a poco a poco gr. 5 di sale, cercando d'evitare un troppo brusco riscaldamento e pestando con una grossa bacchetta di vetro i grumi rosso bruni che subito si formavano. La temperatura salì sino a 50°. Filtrai rapidamente alla pompa a riparo dell'umidità; la parte liquida, distillata, fornì cloruro di benzile, poco aldeide benzoica, e alcool inalterato; il residuo solido spremuto

([1]) Quest'aldeide e il toluene, essendo prodotti di scissione dell'etere, si ottengono in piccola quantità in tutte lo reazioni in cui questa si forma; tralascerò quindi di farne cenno in ogni caso.

tra carta e disseccato nel vuoto su acido solforico e paraffina, presentò il seguente comportamento: fuse irregolarmente e non del tutto, si sciolse in piccola parte in acqua a freddo e all'ebollizione, anche acidulando con acido cloridrico; così pure nell'alcool assoluto, dal quale nulla cristallizzò col riposo. Identico comportamento ebbe con gli altri solventi organici.

Non essendo riuscito pertanto a separarne alcun prodotto definito, cercai di dimostrare indirettamente se conteneva degli alcoolati di ferro, facendone ricadere gr. 4 con altrettanto peso di ioduro di etile per 4 ore: constatai la formazione di ioduro di benzile, perchè ne bastano tracce per irritare violentemente gli occhi; ma per la scarsa quantità di liquido raccolto tra 170-200^0 non posso affermare, nè negare, che si sia formato etere etilbenzilico. Ottenni questo prodotto invece nell'esperienza seguente.

d). Mescolai gr. 20 di alcool e gr. 2 di cloruro ferrico, vi aggiunsi gr. 10 di ioduro di etile e riscaldai a ricadere per 4 ore. Scacciato l'eccesso di ioduro, raccolsi piccola quantità di liquido, compresa l'acqua, sino a 160^0, discreta quantità tra 160-200^0, alquanto alcool inalterato, quindi la temperatura continuò a salire al di sopra di 210^0 e, mentre il prodotto che distillava irritava violentemente gli occhi e conteneva iodio non ionico, per la presenza di ioduro di benzile, si arrivò a 290^0 e sino a 300^0 raccolsi un pò di etere. Non fu possibile purificare per distillazione frazionata la porzione raccolta tra 170-200^0, quantunque abbia ripetuto la preparazione per lavorare con maggiore quantità di prodotto; essa, come mi accorsi con alcuni saggi, oltre l'etere etilbenzilico (p. e. 185^0), che cercava, conteneva aldeide benzoica (p. e. 179^0), cloruro di benzile (p. e. 176^0) e ancora un po' di alcool inalterato (p. e. 207^0). Pensai quindi di trattare tutto in soluzione acetica con fenilidrazina all'ebollizione par 3 ore; separai per filtrazione il liquido dal precipitato solido ottenuto, diluii con acqua il filtrato, estrassi con etere, lavai questa soluzione con soluzione di carbonato sodico per asportarvi l'acido acetico e quindi con acqua, disseccai con cloruro di calcio e distiliai. Riuscii a questo modo a raccogliere piccola quantità di liquido p. e. 183-186^0, che non conteneva cloro e non dava quasi affatto precipitato con fenilidrazina: era etere etilbenzilico. Ho dato avanti l'interpretazione di questo risultato.

2. *Cloruro di zinco. a*). Feci bollire gr. 5 di alcool con gr. 0,15 di sale fuso e polverizzato per 40': il liquido si colorò io giallo rossastro e si ebbe il solito crepitìo con sussulti energici; decantato, fornì il 60 % d'etere benzilico p. e. 294-297°, assieme ai suoi prodotti di scissione e a piccola quantità di cloruro di benzile, e poco prodotto bollente al di sopra di 300°. Rimase poco alcool inalterato.

b). Impiegai in questa seconda esperienza per gr. 5 di alcool gr. 0,5 di sale e feci bollire per un'ora. A caldo si ebbero i soliti fatti di eliminazione di acqua, sussulti a crepitio; ma la massa si mantenne liquida; a freddo invece si rapprese tutto, eccetto qualche gocciolina di acqua, in una sostanza gialla, quasi solida. Per decantarla fui costretto a farla fondere e quando tentai di distillarla, incominciò a rigonfiarsi e a spumeggiare e nulla passava. L'acqua non vi arrecò alcuna modificazione anche a caldo, e da nessun solvente organico riuscii ad ottenere prodotti cristallizzati.

È degno di nota che questo sale, mentre riesce inattivo a 200°, come abbiamo visto, sugli alcooli alifatici alla concentrazione del 10 e anche 20 %, su questo agisce molto energicamente: lo eterifica se impiegato in piccola quantità; ma con la concentrazione del 10 % provoca condensazioni più complesse.

3. *Cloruro stannoso.* Si comportò come i due cloruri precedenti:

a). Impiegando per gr. 5 di alcool gr. 0,1 di sale e facendo bollire per 15', ottenni 80 % di etere, oltre il solito cloruro di benzile e i prodotti di scissione.

b). Impiegando invece per gr. 5 di alcool gr. 0,5 di sale e facendo bollire pure per 15', si ebbero sussulti molto violenti e col raffreddamento tutto si rapprese in una massa quasi solida, gialla, simile a quella ottenuta col cloruro di zinco.

4. *Cloruro stannico.* Si comportò come il sale stannoso: con gr. 5 di alcool e gr. 0,1 di sale, facendo bollire per 10', ottenni 70 % di etere; impiegando invece gr. 0,5 di sale si formò il solito prodotto giallo quasi solido.

5. *Solfato stannoso.* Con questo sale riuscii a preparare l'etere

soltanto quando ne impiegai gr. 0,05 per gr. 5 di alcool e feci ricadere per soli 5′. Usandone quantità maggiori e facondo bollire più a lungo ottenni sempre più prodotti di condensazione resinosi e anche prima di arrivare al solito rapporto di 0,5 per 5 di alcool si formarono questi esclusivamente.

È degno di nota poi il fatto come ho mostrato nella parte teorica di questa memoria, che, a differenza dell'acido cloridrico, anche l'acido solforico e l'anidride fosforica si comportano così energicamente sugli alcooli aromatici.

6. *Acido solforico. a*). Versai su gr. 10 di alcool gr. 0,14 di acido del commercio e riscaldai a ricadere per un'ora. Quando i due corpi vennero a contatto si formarono subito dei fiocchi biancastri; all'ebollizione il liquido si colorò in giallo e incominciò l'eliminazione di acqua con crepitìo e violenti sussulti. Nulla di nuovo a freddo. Distillando ottenni circa il 60 $^0/_0$ di etere, assieme a poco prodotto bollente al di sopra di 300°, il resto alcool inalterato.

b). Volli cercare se nell'azione di quest'acido concorressero le tracce di metalli, e specialmente di ferro che l'acido del commercio sempre contiene, e impiegai per gr. 5 di alcool puro gr. 0,5 di acido solforico puro in apparecchio del tutto pulito. Dopo tre minuti di riscaldamento la massa divenne molto densa e la lasciai quindi raffreddare: allora si rapprese nella solita massa gialla quasi solida.

L'acido solforico quindi agisce con energia sull'alcool benzilico, indipendentemente da ogni traccia di metallo.

7. *Anidride fosforica.* Su gr. 3 di alcool versai gr. 0,04 di anidride: arrivata questa a contatto dell'alcool diede il noto sibilo di ferro rovente immerso in acqua; ma non si disciolse. Riscaldando a ricadere, il liquido divenne giallo e si ebbe soluzione completa: da principio l'ebollizione era calma e il crepitìo leggero; ma divenne tosto tumultuosa con forti sussulti. Sospesi di riscaldare dopo 40′. Distillando ottenni circa il 70 $^0/_0$ di etere e un residuo resinoso, bollente al di sopra di 300°, poco abbondante. Rimase poco alcool inalterato.

B. *Gruppo dei corpi che eterificano rapidamente l'alcool benzilico.*

Annovererò in questo secondo gruppo i sali o altri corpi inorganici i quali compiono il fenomeno in poco meno di un'ora e si possono usare nel rapporto del 10 % di alcool.

8. *Cloruro rameico.* Versando gr. 0,5 di sale cristallizzato su gr. 5 di alcool vi si disciolse in buona parte anche a freddo, colorandolo in giallo verdastro; facendo ricadere per un'ora all'ebollizione nulla notai, eccetto il solito crepitio ed eliminazione di acqua. Dopo raffreddamento decantai e distillai: raccolsi poco (compresa l'acqua) sino a 220°, la temperatura continuò a salire rapidamente e tra 280-300° passarono circa quattro quinti del liquido, che ridistillato fornì etere benzilico p. e. 293-296°, col rendimento di circa il 75 %. Rimase un scarsissimo residuo bollente al di sopra di 300°.

Il sale, di colorito verdastro, trattato con acqua non si disciolse completamente nè a freddo nè a caldo, si disciolse invece aggiungendo un pò di acido cloridrico o nitrico. Si era quindi formato sale basico.

Nella frazione raccolta al di sotto di 220° constatai al solito modo la presenza di piccola quantità di cloro non ionico e quindi di cloruro di benzile.

9. *Cloruro di alluminio.* Impiegai gr. 4,5 di alcool e gr. 0,15 di sale polverizzato e feci ricadere per 10'. Notai subito all'ebollizione forte crepitio. Il liquido dopo raffreddamento era di colorito giallo oscuro e conteneva delle goccioline di acqua assieme a poca sostanza solida polverulenta. Decantai e distillai: raccolsi circa un quinto del totale, compresa l'acqua, sino a 195°, tre quinti tra 195-220° e un quinto soltanto tra 220-300°. Ridistillando ottenni alcool ed etere benzilico in questi due ultimi rapporti.

Contrariamente a quanto si poteva ritenere, l'etereficazione avviene quindi lentamente e, perchè possa essere completa, è necessario far bollire più a lungo o aumentare la quantità del sale; ma io non ho ripetuta l'esperienza.

Constatai nella prima frazione al solito piccola quantità di cloruro di benzile.

10. *Tricloruro di antimonio. a*). Eseguii due esperienze: nella prima fece agire su gr. 5 di alcool gr. 0,15 di tricloruro a ricadere per 20′. La soluzione, da principio limpida, dopo 5′ conteneva fiocchi bianchi e si era colorata in giallo chiaro. Non notai crepitìo. Col raffreddamento osservai che il liquido conteneva in sospensione una sostanza gelatinosa, lo decantai e lo distillai: fornì poche gocce sino a 195°, circa tre quarti tra 195-220° e un po' meno di un quarto tra 220-300°. Quest' ultima e un poco la precedente fornirono etere benzilico p. e. 294-296° con rendimento di circa il 20 °/₀. Nella prima frazione constatai la presenza del cloruro di benzile.

b). In quest' altra esperienza trattai gr. 5 di alcool con gr. 05 di tricloruro all' ebollizione per 50′: il miscuglio diventò denso e schiumeggiava e col raffreddamento si rapprese in una massa rossastra, poco solubile in alcool, facilmente nella benzina, dando una soluzione rosso oscura, dalla quale però nulla cristallizzò anche dopo un lungo riposo.

11. *Protocloruro di zolfo.* — Impiegai gr. 4 di alcool e gr. 0,10 di protocloruro e feci ricadere per 18′. Nulla notai a caldo, eccetto il solito crepitio; distillando il liquido ottenuto, che era di colorito giallo torbido, ottenni circa il 45 °/₀ di etere e un po' più di alcool inalterato, oltre la solita piccola quantità di cloruro di benzile, e pochi prodotti di condensazione bollenti al di sopra di 300°.

12. *Solfato di rame.* — Ho detto che fu appunto l'azione esercitata da questo sale sull'alcool benzilico che mi condusse a questo studio generale sull' eterificazione. Essendo stato quindi il primo sale cimentato, ho eseguito numerose esperienze per fissare le condizioni più adatte per determinare il fenomeno. Ne descriverò alcune e un po' più estesamente del solito.

a) Con sale anidro. Aggiunsi a gr. 100 di alcool benzilico circa gr. 15 di sale, al pallone attaccai un allunga a bolle con reticelle di platino da distillazioni frazionate e riscaldai a bagno di lega

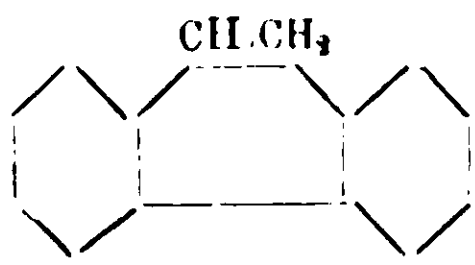
metallica. Quando si raggiunsero circa 200° incominciò a svilupparsi grande quantità di acqua e, cessata questa, finì anche di passare prodotto. Fui costretto perciò a decantare in un altro pallone, facendovi cadere il meno possibile di sale e ritornai a riscaldare, ma a fuoco nudo. La temperatura salì rapidamente sino a 280° e tra 390°-305° passò la massima parte come liquido limpido incoloro. Una piccola frazione bollì a temperatura più elevata, sino a 340°; ma ritornando a distillarla fornì anch'essa abbondantemente prodotto p. e. 290°-305°.

Questa frazione, ridistillata frazionatamente parecchie volte, diede piccola quantità di prodotto, che bolliva tra 100°-120° e conteneva, assieme ad acqua, toluene; un'altra piccola quantità, quasi uguale alla precedente a p. e. 170°-185°, che conteneva aldeide benzoica, come mostrò oltre l'odore, la formazione istantanea di benzalfenidrazone, aggiungendovi poche gocce di soluzione acetica di fenilidrazina; e la frazione principale bollì tra 294°-296° ed era etere benzilico.

b) Impiegai gr. 10 di alcool e gr. 0,1 di sale anidro e feci ricadere per 4 ore. La reazione si svolse ugualmente con formazione abbondante di etere; anzi siccome tenui per molto tempo a ricadere, si formò assieme notevole quantità di altri prodotti di condensazione p. e. superiore a 300°.

c) Disciolsi gr. 3 di alcool in cc. 10 di benzol anidro; vi aggiunsi gr. 3 di sale anidro e feci bollire per due ore: lavando con acqua e scacciando il solvente riottenni tutto l'alcool inalterato ([1]).

([1]) Schickler invece trattando l'alcool benzilico in soluzione benzolica con anidride fosforica ottenne l'idrocarburo $C_{14}H_{12}$ come corpo ben cristallizzato p. f. 27°-28°, al quale attribuì la formola:



Bulletin de la Soc. Chim. 1896, (XVI) 2088.

Rammenterò a questo proposito che Bakunin, in un interessante lavoro pubblicato nell'ultimo fascicolo della Gazzetta Chimica italiana, pag. 340, ha descritto diversi altri fenomeni di disidratazione, ottenuti sempre per l'azione dell'anidride fosforica sulle soluzioni benzoliche di vari corpi o miscugli.

d) Con solfato di rame cristallizzato. — Impiegai gr. 3 di alcool benzilico e gr. 0,3 di sale polverizzato e feci ricadere per un'ora. Vicino alla temperatura di ebollizione il sale diventò quasi bianco. Distillando proporzionatamente ottenni circa il 50 °/₀ di etere benzilico, pochi prodotti bollenti al di sopra di 300° e il resto alcool inalterato.

13. *Solfato di alluminio.* — Feci bollire per un' ora gr. 3 di alcool e gr. 0,3 di sale: ottenni il 60 °/₀ di etere, pochi prodotti di condensazione bollenti al di sopra di 300° e il resto alcool inalterato.

D. *Gruppo dei corpi che eterificano lentamente l'alcool benzilico.*

Comprenderò in questo gruppo quei sali o altre sostanze inorganiche i quali compiono l'eterificazione in più di un'ora.

Dirò rapidamente i risultati ottenuti e per brevità non mi fermerò a descrivere il comportamento dei singoli miscugli mentre ricadevano o alla distillazione, a meno che non ci fossero dei fatti speciali degni di menzione.

14. *Anidride arseniosa.* — Alcool gr. 5 e anidride gr. 0,5 a ricadere per 1ʰ 20′: ottenni piccolissima quantità di etere benzilico e il resto alcool.

L'anidride durante la distillazione del prodotto, quando si arrivò a temperatura superiore a 210°, si ridusse in parte in arsenico metallico, mentre prima era rimasta apparentemente di aspetto inalterato.

15. *Acido cloridrico.* — Alcool gr. 5, acido cloridrico fumante gr. 1 a ricadere per 5 ore: ottenni circa il 55 °/₀ di etere assieme a un po' di cloruro di benzile: il resto alcool e pochi prodotti di condensazione bollenti al di sopra di 300°.

16. *Monocloruro di iodio.* — Alcool gr. 5 e monocloruro di iodio due gocce a ricadere per 1ʰ e 25′. L'alcool di colore subito in rosso bruno, ma prima che fosse entrato in ebollizione diventò incoloro. Col raffreddamento ritornò rosso. Ottenni circa il 40 °/₀

di etere assieme a piccole quantità di cloruro e ioduro di benzile e di prodotti di condensazione superiore.

17. *Cloruro di magnesio.* — Alcool gr. 5 e sale cristallizzato gr. 0,5 a ricadere per 5 ore. Si formò piccolissima quantità di etere e tracce di cloruro di benzile; il resto alcool inalterato.

18. *Cloruro di cadmio.* — Alcool gr. 5 e gr. 0,5 di sale cristallizzato e polverizzato a ricadere per 5 ore: ottenni circa il 45 % di etere, e tracce di cloruro di benzile, il resto alcool. Quantunque l'azione si svolga lentamente, siccome non si ottengono che pochissimi altri prodotti di condensazione, si può ritenere questo sale come un buon eterificante.

19. *Cloruro mercuroso.* — *a*) Alcool gr. 3 e sale polverizzato gr. 0,3 a ricadere per 1^h 10′: ottenni circa il 25 % di etere.

b) Alcool gr. 4 e sale gr. 0,5 a ricadere per 5 ore: ottenni circa 80 % di etere assieme sempre ad un po' di cloruro di benzile.

Quantunque il rendimento sia buono, la preparazione dell'etere facendo uso di questo sale non è da consigliarsi; poichè esso si discioglie in parte nel prodotto della reazione e passa nella distillazione; riesce pertanto difficile ottenere prodotto puro. Il medesimo inconveniente si riscontra per il sale mercurico.

20. *Cloruro mercurico.* — Alcool gr. 3 e gr. 0,5 di sale a ricadere per 30′. Appena incomincia a bollire il liquido si annerisce: ottenni circa il 50 % di etere assieme ad un po' di cloruro di benzile e ad una quantità di aldeide benzoica superiore a quella che suole fornire sempre l'etere per decomposizione assieme a toluene. Il sale difatti si era ridotto in parte in calomelano e in parte in mercurio libero. Il cloruro mercurico quindi mentre eterifica agisce contemporaneamente come ossidante secondo l'equazione:

$$C_6H_5 . CH_2OH + HgCl_2 = C_6H_5 . COH + Hg + 2HCl$$

Lo stesso fatto abbiamo osservato col cloruro ferrico sugli alcooli della serie alifatica.

Credo bene far notare che i cloruri dei metalli del gruppo del magnesio, se si fa eccezione di quello di zinco, che, come abbiamo visto, eterifica molto rapidamente, esercitano la loro azione sull'alcool benzilico con velocità che cresce col crescere del peso atomico. Difatti col cloruro di magnesio si ottengono tracce di etere, con quello di cadmio circa il 50 $^0/_0$ e coi due cloruri di mercurio un rendimento quasi teorico anche in minore quantità di tempo.

21. *Cloruro di cobalto esente di nichel.* — Alcool gr. 5 e sale gr. 0,5 a ricadere per 2^h e 30′. L'alcool si colorò subito in violetto. Col raffreddamento trovai attaccata attorno alle pareti del pallone una sostanza solida di colorito bluastro assieme a della sostanza bianco-sporca, di aspetto gelatinoso e il liquido torbido. Distillando, ottenni circa il 55 $^0/_0$ di etere e un residno a punto d'ebollizione superiore a 300°.

Il residuo solido del pallone si sciolse soltanto in parte nell'acqua sia a freddo che all'ebollizione e, acidificando con acido cloridrico, rimasero sempre pochi grumi bianchi di sostanza organica.

Questo sale quindi eterifica con una certa rapidità, però incomincia a mostrare la tendenza a dare prodotti di condensazione più complessa, fatto che riscontreremo in modo spiccato col cloruro di nichel.

22. *Cloruro di benzile.* — A scopo teorico, com'ho detto avanti, volli anche studiare l'azione di questo corpo.

Feci bollire al solito a ricadere per 4 ore gr. 5 di alcool puro con gr. 0,6 di cloruro di benzile p. e. 175 176°.

Nulla notai durante la reazione, eccetto il solito crepitio. Dopo raffreddamento filtrai su carta asciutta il liquido, che era di colorito rosso bruno, e distillai: passò circa un settimo dell'intero sino a 195° (compresa l'acqua) e del rimanente un po' meno della metà tra 195°-230° e il resto tra 240°-300° e rimase nel pallone uno scarsissimo residuo bruno bollente al di sopra di 300°.

Ridistillate queste frazioni ottenni il 50 $^0/_0$ di etere puro. Il comportamento è quindi paragonabile a quello dell'acido cloridrico e anche del cloruro di iodio.

In altro luogo di questa memoria dopo aver notato la grande differenza col cloruro ferrico ed altri cloruri energici ho dato l'interpretazione di questo fatto.

23. *Solfato di zinco.* — Alcool gr. 3 e sale cristallizzato gr. 0,3 a ricadere per 1^h e $30'$: ottenni circa il 70 % di etere e scarsissimo prodotto a punto d'ebollizione superiore a 300°; il resto alcool inalterato.

Il solfato di zinco è quindi un ottimo eterificante sia per velocità che per andamento della reazione.

Il residuo salino si sciolse quasi completamente nell'acqua bollente.

24. *Solfato di cadmio.* — Alcool gr. 3 e sale cristallizzato gr. 0,3 a ricadere per tre ore: ottenni soltanto circa il 20 % di etere, e il resto alcool.

Il sale si disciolse quasi completamente nell'acqua calda.

25. *Solfato ferroso.* — Alcool gr. 3 e sale cristallizzato gr. 0,3 a ricadere per 4^h $30'$: ottenni circa il 40 % di etere.

Il residuo salino non si sciolse completamente nell'acqua fredda o calda, bensì in acido solforico diluito: s'era quindi formato un sale basico.

26. *Solfato di cobalto esente di nichel.* — Alcool gr. 3 e sale cristallizzato gr. 0,3 a ricadere per 3 ore: ottenni circa il 55 % di etere, pochi prodotti di condensazione maggiore e il resto alcool inalterato. Il residuo solido salino non si sciolse completamente nè nell'acqua fredda, nè nella calda e nemmeno per l'aggiunta di qualche goccia di acido solforico: come col cloruro di cobalto resta sempre un po' di sostanza organica quasi solida, pochissima solubile in alcool, più nella benzina.

27. *Solfato di nichel esente di cobalto.* — Alcool gr. 3 e sale cristallizato gr. 0, 3 a ricadere per 2 ore: ottenni circa il 60 % di etere.

Il residuo salino si sciolse in parte soltanto nell'acqua fredda; ma quasi completamente nella calda. A differenza quindi del clo-

ruro, come vedremo, il solfato di nichel non dà quasi affatto prodotti complessi quasi solidi di condensazione; e può esser considerato come un buon eterificante.

Aggiungendo a quanto abbiamo osservato il comportamento del solfato di manganese, che descriverò in seguito, possiamo dire che i solfati dei metalli manganese, ferro, cobalto, nichel, rame, zinco— i quali fanno parte tutti del 3° periodo della classificazione naturale degli elementi, si seguono nell'ordine dato per grandezza di peso atomico e si comportano come bivalenti — esercitano sull'all'alcool benzilico un'azione, che si va modificando a grado a grado col crescere del peso atomico. Difatti il solfato di manganese e inattivo, quello ferroso si, ma lentamente, più rapidamente attivi in ordine crescente sono quelli di cobalto, nichel, e rame: qui troviamo l'apice della curva, perchè il solfato di zinco esercita la sua azione un po' più lentamente di esso.

Io ho studiato inoltre i seguenti solfati doppi:

28. *Solfato di manganese e ammonio.* — Alcool gr. 3 e sale cristallizzato gr. 0,3 a ricadere per 3 ore: ottenni circa il 20 % di etere. Il residuo salino si disciolse tutto nell'acqua, anche a freddo.

29. *Solfato ferroso ammonico.* — Alcool gr. 3 e sale cristallizzato gr. 0,3 a ricadere per 2 ore: ottenni circa il 45 % di etere e un po' di residuo a punto d'ebollizione superiore a 300°. Si formò inoltre una scarsa quantità di prodotto solido di condensazione più complessa, che constatai trattando il residuo solido con acqua bollente acidulata con acido cloridrico: era al solito di colorito giallo ed incristallizzabile.

30. *Solfato di cromo e potassio.* — Alcool gr. 3 e sale cristallizzato e polverizzato gr. 0, 3 a ricadere per 2 ore. Col raffreddamento trovai, oltre il liquido giallo contenente delle goccioline di acqua, una sostanza solida in parte gialla e in parte bianca cinerea, alquanto gelatinosa. La distillazione diretta riusciva difficile a causa di molta schiuma che si sollevava e forti sussulti; fui costretto a lavare il prodotto con acqua e ad estrarre l'olio con po-

chissimo etere. Ottenni circa il 30 °/₀ di etere, poco alcool e il resto prodotti di condensazione quasi solidi.

E. *Sali che provocano delle condensazioni nell'alcool benzilico senza eterificarlo.*

Ho trovato soltanto i seguenti due sali, in queste numerose ricerche, per i quali, a differenza dei corpi molto rapidamente attivi, per quanto abbia modificato le condizioni sperimentali, non sono riuscito mai ad ottenere l'etere, bensì prodotti di condensazione quasi solidi e incristallizzabili.

31. *Cloruro di nichel esente di cobalto.* — Impiegai per gr. 5 di alcool gr. 0,5 di sale e in una prima esperienza feci bollire a ricadere per un'ora, in una seconda per 2^h 30′: ottenni sempre piccola quantità di sostanza gialla che si depositò sulle pareti del palloncino durante il riscaldamento; ma il liquido era tutto alcool benzilico, eccetto tracce di cloruro di benzile.

Impiegai in una terza esperienza gr. 4 di alcool e gr. 1 di sale e feci ricadere per 8^h 30′. Si depositò sulle pareti la solita sostanza gialla e, dopo raffreddamento ottenni una massa gialla pastosa, quasi insolubile in acqua, parzialmente in acqua acidutata con acido cloridrico, quasi insolubile in alcool, poco in etere di petrolio e un po' più nella benzina; ma da nessun solvente si formarono cristalli.

32. *Ioduro di zinco.* — Alcool gr. 5 e sale cristallizzato gr. 0,75. A freddo l'alcool si colorò in rosso vinoso, a caldo si eliminò subito molta acqua e si ebbero sussulti così forti che dopo 40′ fui costretto a sospendere di riscaldare. Dopo raffreddamento trovai soltanto un olio giallo, che conteneva in fondo una grossa goccia di acqua. Tentai di filtrarlo su carta asciutta, ma non vi riuscii, perchè molto denso. Alla distillazione, passata qualche goccia di acqua, che trascinò poca sostanza oleosa, incominciò a sollevarsi subito abbondante schiuma, che rese difficile continuare l'operazione e dopo raffreddamento tutto si rapprese in una massa, che l'acqua bollente disciolse soltanto in piccola parte, lasciando una sostanza resinosa gialla.

In una seconda esperienza impiegai per gr. 5 di alcool gr. 0,1 di sale. Anche in questo caso a freddo l'alcool si colorò intensamente in rosso oscuro, che diventò più intenso col riscaldamento; ma nd un tratto si scolorò del tutto, per ritornare poi di nuovo a colorarsi in giallo. Sospesi l'ebollizione dopo 15′. Alla distillazione ottenni gran parte di alcool inalterato e un po' di prodotto giallo resinoso.

In una terza esperienza finalmente impiegai gr. 5 di alcool e gr. 0,2 di sale e riscaldai 15′: ottenni poco alcool benzilico inalterato e maggior quantità di prodotto resinoso giallo.

F. *Gruppo dei sali e altri corpi inorganici che non modificano l'alcool benzilico.*

33. *Potassa.* — R. Meyer [1], che ne studiò l'azione, dice: " festes Kali scheint ihn (l'alcool benzilico) auzugreifen; wenigstens beobachtet man, wenn man mit Kali trocknet, die Bildung eines sehr hoch siedenden Körpers, und bei der Destillation bleibt eine krystallinische Substanz zuruck ".

Quest'osservazione è inesatta e molto probabilmente è dovuta a tracce d'impurezze che conteneva la potassa da lui impiegata.

Io ho fatto bollire gr. 15 di alcool benzilico in presenza di gr. 5 di potassa o del commercio, o all'alcool, fusa anche da me in precedenza in crogiuolo di argento; in due esperienze per mezz'ora e in una terza per tre ore: col riscaldamento la potassa prima fuse, formando uno strato liquido sottostante all'alcool, che si andò colorando in giallo rossastro, all'ebollizione si ebbe un liquido quasi omogeneo di colorito giallo rossastro, il quale col raffreddamento si rapprese in una massa bianca, un pò giallastra. Trattandola con acqua, la soluzione si compì un pò lentamente e si separò un olio, che estrassi con poco etere. Era alcool benzilico p. e. 205°-206°. Acidificando la soluzione acquosa ottenni acido benzoico soltanto.

34. *Ossido di sodio.* — Impiegai gr. 5 di alcool e gr. 1 di ossido di sodio tolto da un vaso dov'era contenuto da molti anni

[1] Berichte deut. chem. Gesell. 1881, 2, 394.

del sodio senza petrolio, e feci bollire per 2 ore: riottenni alcool benzilico e tracce di acido benzoico.

35. *Ossido di calcio.* — Nelle condizioni dell'esperienza precedente, adoperando ossido cbe disidratai prima, riscaldando in crogiuolo alla lampada ordinaria, e facendo bollire per 2 ore, riottenni l'alcool del tutto inalterato.

36. *Ossido di rame.* — Alcool gr. 5, ossido in polvere gr. 5 a ricadere per due ore: riottenni l'alcool.

37. *Ossido di zinco.* — Alcool gr. 5 e ossido gr. 5 a ricadere per 3^h 15′: riottenni ugualmente l'alcool inalterato.

38. *Idrato ferrico.* — Alcool gr. 3 e gr. 0, 5 d'idrato a ricadere per 2^h 15′: riottenni l'alcool.

39. *Idrato stannoso.* — Alcool gr. 5 e idrato gr. 0,8 a ricadere per 5 ore: riottenni pure l'alcool inalterato.

40. *Idrato di bismuto* — Alcool gr. 3 e idrato gr. 0, 3 a ricadere per 3 ore: durante l'ebollizione si depositò a raggi sulle pareti del palloue una sostanza oscura (bismuto libero).

Dopo raffreddamento trovai un deposito solido, un po' voluminoso, grigio metallico con tracce ancora di sostanza bianca e un liquido colorato apparentemente in bruno per la polvere di bismuto che conteneva in sospensione. Decantato distillò tra 190^0-207^0 e conteneva piccola quantità di aldeide benzoica, difatti trattato con fenilidratica diede uno scarso precipitato d'idrazone, ma non avvenne eterificazione. Quest'idrato agì dunque come ossidante.

41. *Anidride antimoniosa.* — Si comportò come l'idrato di bismuto, agì anch'essa da ossidante dando aldeida benzoica e riducendosi in antimonio libero. Io impiegai gr. 4 di alcool e gr. 0,4 di anidride, feci bollire per 1^h 30′ e riottenni l'alcool inalterato. Però nel palloncino nel quale distillai il prodotto della reazione, rimase qualche goccia bollente a temperatura superiore di 207°, che per la scarsa quantità non si riuscì a distillare. Ciò forse accenna una debole tendenza della sostanza ad eterificare.

42. *Bromuro potassico.* — Parti uguali in peso di alcool e di sale a bollire per 2 ore: l'alcool rimase inalterato.

43. *Solfato sodico anidro.* — Resi il solfato sodico del tutto anidro per mezzo della doppia fusione e impiegai parti uguali di alcool e di sale (gr. 10 di ciascuno) che feci bollire per 2 ore: l'alcool rimase inalterato.

44. *Fosfato bisodico.* — Alcool gr. 2,2 e gr. 0,3 di sale ricadere per 2^h: riottenni l'alcool.

45. *Soluzione di bisolfito sodico.* — A circa gr. 3 di alcool aggiunsi poche gocce di soluzione satura di bisolfito sodico, preparata giorni avanti e che era stata ben conservata in boccetta ben chiusa e al buio, e feci ricadere per un'ora: riottenni l'alcool inalterato.

46. *Cloruro di calcio.* — Adoperai sale fuso e polverizzato, in peso uguale all'alcool e feci bollire per circa un'ora a ricadere. Col raffreddamento il prodotto si rapprese in gran parte in una massa cristallina che trattai tuttavia con acqua — l'olio che si separò era alcool benzilico inalterato.

Volli analizzare il composto cristallino, che evidentemente era cloruro di calcio contenente molecole d'alcool di cristallizzazione.

Per ottenerlo nel modo migliore ho trovato necessario non prolungare molto l'ebollizione, poichè in tal caso si riesce difficilmente a prepararlo. Invece se appena incominciata l'ebollizione si filtra rapidamente e si conserva la soluzione a riparo dell'umidità si ottiene subito un deposito cristallino, in aghetti bianchi. Per analizzarli li ho spremuto su carta, li ho lasciati disseccare in presenza di paraffina per 5 giorni e ne ho poi determinato il cloro.

Gr. 0,2333 di sostanza fornirono gr. 0,2169 di cloruro di argento.

	trovato %	calcolato per $CaCl_2 . 2C_6H_5 . CH_3OH$
Cl	22,96	21,71

Lo scarso rendimento in più di cloro si deve attribuire ad

inevitabile parziale decomposizione a contatto dell' umidità dell' aria.

Anche di alcuni altri alcooli sono stati descritti dei composti cristallizzati con cloruro di calcio. Heindl [1] trovò per quelli della serie grassa la formola $3CnH_{2n+2}O . CaCl_2$; però con l' alcool metilico si ottiene con 4 molecole e per l'etilico con 3 e con 4.

Come si vede gli ossidi e gli idrati di tutti i metalli, i sali dei metalli alcalini e alcalino terrosi, anche se anidri, non eterificano l'alcool benzilico, quantunque alcuni di questi corpi come la potassa, l' ossido di sodio o di calcio, il solfato sodico anidro o il cloruro di calcio siano molto avidi di acqua. Ciò dimostra, come ho detto, che l' eterificazione non avviene per semplice processo quasi meccanico di disidratazione, ma attraverso fasi intermedie.

Alla classe dei corpi che non eterificano bisogna aggiungere ancora i solfati di magnesio e di manganese, il cloruro d'argento, il bromuro piomboso e in generale i nitrati e i carbonati e tutti i sali a radicale acido molto debole.

Riferirò alcune di queste esperienze:

47. *Solfato di magnesio.* — Feci bollire pesi uguali di alcool e di sale cristallizzato per $4^h 30'$: riottenni l'alcool inalterato.

48. *Solfato di manganese.* — Impiegai gr. 3 di alcool e grammi 0, 3 di sale cristallizzato e feci ricadere per 4 ore: non avvenne eterificazione; il residuo salino era completamente solubile in acqua.

49. *Cloruro d'argento.* — Impiegai gr. 4 di alcool e gr. 0,20 di sale ben lavato e ancora umido e feci bollire per 4^h: riottenni l'alcool inalterato.

50. *Bibromuro di piombo.* — Alcool gr. 4 e sale ben cristallizzato — campione che ho trovato in laboratorio — gr. 0,15 a ricadere per 4 ore: non avvenne eterificazione.

[1] Beilstein, I vol. 217 e Monats 2, 200.

51. *Nitrato di nichel.* — Alcool gr. 3 e sale gr. 0,3 a ricadere per 1^h 10′: il prodotto conteneva discreta quantità di aldeide benzoica, riconosciuta per l'azione della fenilidrazina, assieme ad ossido di nichel: distillò tra 195°-205° ed era alcool: non avvenne quindi eterificazione, ma ossidazione blanda.

52. *Carbonato di piombo.* — Feci bollire a ricadere pesi uguali di sale e di alcool e riottenni questo inalterato.

L'etere benzilico è stato studiato da Cannizzaro, che lo scoperse [1], e poi da Lowe [2]. Aggiungerò intorno ad esso qualche altra notizia.

È noto che distillandolo a pressione ordinaria non si riesce ad ottenerlo del tutto puro, perchè si decompone in piccola parte in aldeide benzoica e toluene. Ad evitare quest'inconveniente distillai la frazione quasi pura raccolta tra 294°-296° nel vuoto frazionatamente col mio solito apparecchio: a cm. 9 di mercurio passò piccolissima quantità di prodotto sino a 203°, il resto tra 223,5-224° e rimase uno scarsissimo residuo giallo; ridistillando la frazione 223,5°-224° sotto 2 cm. di mercurio di pressione passò piccolissima quantità di liquido al di sotto di 200° e tutto il rimanente tra 200°-201°. Il prodotto così ottenuto non aveva quasi affatto l'odore di aldeide benzoica, ma lo riacquistò col riposo di una notte; ciò dimostra che anche a temperatura ordinaria, per quanto in piccolissima parte, come mi dimostrò la determinazione del peso molecolare, avviene la decomposizione sudetta.

All'analisi gr. 0,2274 di prodotto, purificato come ho detto, fornirono gr. 0,7064 di CO_2 e gr. 0,1443 di H_2O;

	trovato %	calcolato per $C_{14}H_{14}O$
C	84,72	84,85
H	7,05	7,07

Col metodo crioscopico:

(1) L. c.
(2) Ann. Chemie **241**, 374.

Nella benzina.

Concentrazione	Abbas. term.	Peso molecolare
3,6653	1^0,009	178
5,4047	1^0,480	179

Nell'acido acetico.

3,5049	0^0,712	192
5,2811	1^0,035	199

Per $C_{14}H_{14}O$ si calcola p. m. 198.

I valori ottenuti con quest' ultimo solvente dimostrano che il prodotto usato si può considerare come puro e la decomposizione in aldeide e toluene a temperatura ordinaria è limitatissima.

Ho osservato inoltre che questo processo di decomposizione viene accelerato dal sodio: se si fa ricadere 1 molecola di etere benzilico puro con un'atomo di questo metallo in corrente d' idrogeno, il sodio sparisce, si forma una sostanza solida gelatinosa, mentre del liquido ricade. Dopo mezz'ora d'ebollizione, trattando prima con un po' di alcool per far consumare quel po' di sodio che resta inalterato, e quindi con acqua, ed estraendo con etere, dalla soluzione acquosa alcalina, acidificando, precipita acido benzoico in discreta quantità, e dall'etere si ottiene notevole quantità di toluene sino a 115°, poi la temperatura sale molto rapidamente sino a 290° e da questo punto sino a 320° si possono raccogliere diverse piccole frazioni, le quali tutte col riposo e alcune in seguito all' innesto di cristalli dànno una bella sostanza bianca cristallizzata, che separata dall' olio che l' inquina e spremuta tra carta cristallizza bene dall' alcool. Essa presenta tutti i caratteri della benzoina, difatti

Gr. 0,2154 di sostanza fornirono gr. 0,6252 di CO_2 e gr. 0,1120 di H_2O;

trovato %	calcolato per $C_{14}H_{12}O_2$
79,16	79,24
5,78	5,66

Fonde a 130-132°. L'etere benzilico quindi in presenza del sodio si è decomposto anzitutto in toluene e aldeide benzoica, secondo la nota equazione:

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH_2 \\ C_6H_5.CH_2 \end{matrix}\Big\rangle O = C_6H_5CH_3 + C_6H_5CHO$$

e mentre l'idrocarburo è rimasto inalterato e c'indica il processo, l'aldeide in parte si è ossidata in acido benzoico ed in parte si è polimerizzata in benzoina, analogamente a quanto avviene per l'azione su di essa di una soluzione acquosa alcoolica di cianuro di potassio:

$$2\,C_6H_5.CHO = C_6H_5.CO - CHOH.C_6H_5$$

Al contrario facendo bollire l'etere con fenilidrazina in soluzione acetica resta indecomposto; e così avviene pure con l'anilina e il fenolo messi con esso a bollire direttamente in rapporto molecolare: malgrado quindi la presenza dei due fenili, radicali negativi, il comportamento di quest'etere differisce ancora di molto da quello delle anidridi acide.

L'anidrida cromica in soluzione acetica (8 mol. su 3 di sostanza) l'ossida subito in acido benzoico. Invece per ebollizione prolungata per 2 ore con soluzione alcoolica di potassa fornisce piccola quantità di quest'acido e il resto rimane inalterato.

II.

Alcool cuminico.

L'alcool cuminico mi fu fornito in parte dalla fabbrica Kablbaum e in parte l'ho preparato in laboratorio per riduzione dell'aldeide cuminica col metodo di Fileti [1]. Impiegai sempre prodotto bollente a 242°.

Per il suo prezzo elevato vi ho eseguito quasi esclusivamente

[1] Loco cit.

saggi con quei corpi inorganici, che diedero risultati negativi con l'alcool benzilico.

Distinguerò anche in questo caso diversi gruppi, secondo la varietà del oomportamento.

A. *Gruppo dei sali che non eterificano l'alcool benzilico, ma eterificano il cuminico.*

1. *Cloruro d' argento. a*). Impiegai gr. 3 di alcool e gr. 0,15 di sale ben lavato con acqua bollente e ancora umido e feci bollire a ricadere a pressione ordinaria per 30′. All'ebollizione crepitio acuto. Dopo raffreddamento il sale era di colorito bruno e il liquido rossastro e conteneva delle goccioline di acqua in sospensione. Decantato, scacciata l'acqua, passò circa metà del prodotto tra 235-300° (con sosta un po' più lunga tra 238-245°) e altrettanto tra 300-360°, e rimase uno scarsissimo residuo a p. e. superiore ai 360°, che col raffreddamento divenne solido. Le due frazioni raccolte, ridistillate frazionatamente nel vuoto, fornirono alcool inalterato ed etere in quantità quasi uguale.

b). Per ricercare se la maggiore sensibilità di quest'alcool rispetto al benzilico si dovesse attribuire alla temperatura più elevata alla quale bolle, riscaldai un miscuglio preparato come nell'esperienza precedente a bagno d'olio per un'ora soltanto tra 203–270°, dopo raffreddamento estrassi il prodotto con etere etilico, lavai bene con acqua e lo distillai, riottenni la medesima quantità di etere cuminico. Mi assicurai d'altra parte che un'altra frazione del medesimo sale riusciva sempre inattivo sull'alcool benzilico.

Il cloruro d' argento credo si possa impiegare con grande vantaggio per determinare molte altre condensazioni nelle quali altri sali riescono troppo energici. Mi riservo di studiarlo in questo senso.

2. *Solfato di magnesio.* Impiegai gr. 3 di alcool e gr, 0,3 di sale cristallizzato ed eseguii pure due esperienze, una alla temperatura d' ebollizione e l' altra a 200°.

a). All'ebollizione: feci ricadere per 20′ e sospesi perchè osservai che sulle pareti del pallone si andava depositando una sostanza gialla. Dopo raffreddamento il liquido, colorato in giallo, era an-

cora scorrevole. Distillato fornì soltanto circa il 25 % di etere e il resto alcool inalterato.

Il sale non si sciolse completamente nell' acqua nè a freddo nè all'ebollizione, si sciolse invece per l' aggiunta di un po' di acido solforico diluito.

b). A 200°: riscaldai a bagno d'olio per un'ora e mezza, per l'acqua di cristallizzazione che il sale conteneva, malgrado la temperatura bassa, il prodotto incominciò a ricadere e con crepitio fin da quando il bagno segnava 160° e a 200-205° ricadeva con una certa frequenza (16 goccie al minuto primo). Dopo raffreddamento aggiunsi al prodotto un pò di etere e lo lavai ripetutamente con acqua distillata per asportare ogni traccia di sale: ottenni la medesima quantità di etere dell'esperienza precedente.

3. *Solfato di manganese.* È interessante il comportamento di questo sale sull'alcool cuminico: adoperato nel rapporto di 0,1 : 3 dopo 20′ d' ebollizione l' aveva lasciato quasi del tutto inalterato, e dopo 2^h e 20′ circa, tre quarti di alcool erano ancora inalterati, si era formato poco etere e maggiore quantità di prodotti di condensazione bollenti al di sopra di 360°. Si ottiene invece grande quantità di questi prodotti assieme a poco alcool e pochissimo etere se si adopera nel rapporto di 0,3 : 3 e si fa bollire per un'ora.

Avviene quasi come tra l'alcool benzilico e il cloruro di nichel, sale che invece si comporta un pò diversamente con l' alcool cuminico.

4. *Cloruro di nichel esente di cobalto.* Eseguii tre esperienze in condizioni diverse.

a). Alcool e sale nel rapporto 3 : 0,3 a ricadere per un'ora: riottenni circa un terzo di alcool inalterato e tutto il rimanente erano prodotti di condensazione bollenti al di sopra di 360°.

b). Alcool e sale nel rapporto 3 : 0,1 a ricadere per 8′: riottenni circa un terzo di alcool inalterato, poco più di un terzo di etere cuminico p. e. 300-360° e rimase nel pallone uno scarso residuo bollente al di sopra di 360°.

c). Alcool e sale nel rapporto 3 : 03, riscaldati a bagno d'olio a 200° per 10′: trattando il prodotto della reazione con le solite cure, ottenni quasi i medesimi risultati dell' esperienza seconda,

Moderando quindi la reazione, facendo uso di piccolissima quantità di sale ovvero riscaldando soltanto sino a 200° si riesce a trasformare quest'alcool in etere.

5. *Bromuro di piombo.* Agisce molto difficilmente sull'alcool cuminico e potrei quasi ascriverlo al gruppo seguente. Gr. 2,5 di alcool furono fatti bollire a ricadere con gr. 0,1 di sale per un'ora. Nulla notai a caldo. Distillando il prodotto, passò quasi tutto l'alcool cuminico inalterato a 241-243° e soltanto per le ultime gocce la temperatura salì sino a 270-280°, accennando così alla formazione di tracce d'etere o altri prodotti di condensazione.

B. *Gruppo delle sostanze inorganiche che non eterificano l'alcool cuminico.*

6. *Potassa.* Impiegai per gr. 2 di alcool circa gr. 1 di potassa all'alcool e feci ricadere a bagno d'olio. All'ebollizione la massa andò rigonfiandosi e dopo circa 10′ il liquido che ricadeva era così scarso che fui costretto a sospendere la reazione. Dopo raffreddamento dal pallone emanava odore di cimene, mentre mancava quasi del tutto quello di aldeide cuminica, che notai soltanto debolmente trattando la massa con acqua. Estrassi l'olio con etere, filtrai la soluzione eterea tra carta asciutta e distillai: scacciato il solvente, la temperatura salì rapidamente sino a 170° e sino a 180° passò qualche goccia, poscia continuò a salire rapidamente e tra 240-244° passò tutto il rimanente come alcool inalterato. Le gocce raccolte tra 170-180° contenevano cimene.

Le acque di lavaggio, acidificate con acido solforico diluito, diedero un precipitato bianco, alquanto abbondante, che, cristallizzato dall'acqua, fuse a 116-117°: era acido cuminico.

Quantunque non abbia ottenuto alcuna traccia di etere o di aldeide, la formazione del cimene e dell'acido cuminico si potrebbero interpretare ammettendo che nella prima fase della reazione si sia formato l'etere, il quale in quelle condizioni ha subito la nota decomposizione in cimene e aldeide, dei quali il primo è rimasto e l'altra si è ossidata in acido cuminico. Però i risultati che ho ottenuto con altri idrati e ossidi metallici e l'assenza assoluta d'etere m'inducono a ritenere quest'interpretazione poco probabile;

e credo invece che, per l'azione della potassa, l'alcool cuminico direttamente si sia in parte ossidato in aldeide e quindi in acido cuminico e in parte nello stesso tempo ridotto in cimene.

7. *Idrato ferrico.* Alcool gr. 3 e idrato gr. 0,3 a ricadere a bagno d'olio per un'ora: riottenni l'alcool del tutto inalterato p. e. 241-243°.

8. *Ossido di zinco.* Alcool gr. 3 e ossido gr. 0,3 a ricadere per un'ora: riottenni ugualmente l'alcool inalterato.

9. *Solfato sodico anidro.* Alcool gr. 3 e sale anidro — che aveva subito la doppia fusione — gr. 3 a ricadere per un'ora, l'alcool rimase inalterato.

10. *Soluzione di bisolfito sodico.* Impiegai per gr. 1 di alcool due gocce di soluzione acquosa satura di bisolfito, preparato da recente e feci ricadere per 3 ore. Il liquido ingiallì, dando dei sussulti, ma, quantunque la scarsa quantità di prodotto non abbia permesso una esatta distillazione frazionata, non ottenni sostanza bollente al di sopra di 245°.

11. *Fosfato bisodico.* Alcool gr. 3 e sale gr. 0,3 a ricadere per un'ora: l'alcool rimase inalterato.

12. *Cloruro di calcio.* Alcool gr. 3 e sale fuso gr. 3 a ricadere per un'ora: riottenni ugualmente l'alcool inalterato senza alcun principio d'etereficazione.

Come si vede da queste esperienze, che ho creduto superfluo di moltiplicare, anche per non incorrere in una spesa non indifferente per le risorse di questo laboratorio, analogamente all'alcool benzilico e a quelli alifatici, il cuminico non viene eterificato nè dagli ossidi, nè dagl'idrati e inoltre dai sali dei metalli alcalini e alcalino terrosi, per quanto possano essere avidi di acqua.

Accennerò finalmente le seguenti due altre esperienze, eseguite per completare il confronto con l'alcool benzilico.

13. *Cloruro di benzile.* Invece di preparare il cloruro di cu-

minile, feci uso di questo cloruro, che aveva pronto, e riscaldai a ricadere gr. 2,5 di alcool e gr. 0,1 di cloruro per 30′; la maggior parte del prodotto ottenuto distillò tra 220-245°, poi la temperatura salì rapidamente, passarono poche gocce sino a 360° e rimase nel palloncino un discreto residuo, bollente a temperatura superiore.

14. *Ioduro di zinco.* Si comporta sull' alcool cuminico come sul benzilico: facendo bollire gr. 2 di alcool con gr. 0,1 di sale per 30′ ottenni, assieme a poco alcool inalterato, un prodotto bollente al di sopra di 360°.

In tutte le reazioni positive anche l' etere cuminico si ottiene assieme a piccola quantità dei suoi prodotti di scissione cimene e aldeide cuminica, e perciò ho trascurato sempre di accennarli. A causa di questa scissione e di altre condensazioni che si determinano a temperatura elevata, l' etere cuminico non si riesce ad ottenerlo del tutto puro: se si distilla a pressione ordinaria non si ha quasi mai una vera sosta della temperatura; passato l'alcool, sale gradatamente al di sopra di 300 e di 360°; e se la frazione raccolta tra 300-360°, o anche tra limiti più ristretti, si ritorna a distillare incominciava a bollire a circa 170°, poi temperatura sale rapidamente e a circa 300° ripiglia la lenta corsa ascendente senza alcuna sosta, e resta sempre un residuo bollente al di sopra di 360°.

Migliori risultati si ottengono invece con la distillazione frazionata nel vuoto: io ho impiegato la frazione raccolta tra 300-360°: sotto un centimetro e mezzo di mercurio di pressione incominciò a distillare a circa 150°, ma la temperatura salì con una certa rapidità e a 261° rimase ferma, distillando la maggior parte del prodotto. Ritornai a distillare frazionatamente nel vuoto questa porzione raccolta a punto d' ebollizione costante; con una pressione di mezzo centimetro di mercurio incominciò anche in questo caso l'ebollizione a circa 150°, ma la temperatura sali molto rapidamente, si fermò a 254° e distillò la massima parte del prodotto.

Malgrado però questa costanza nel punto d'ebollizione l'etere però non era del tutto puro: conservava l'odore di aldeide cuminica e

le seguenti determinazioni di peso melecolare in soluzione acetica — col quale solvente l'etere benzilico fornì valori teorici — mostrò in quale piccola misura conteneva ancora i suoi prodotti di scissione aldeide e cimene.

Concentrazione	Abbass. term.	Peso molecolare
1,4020	0^0,228	240
2,3143	0 ,364	248

Per $(C_{10}H_{13})_2O$ si calcola p. m. = 282

Il sodio, come per l'etere benzilico, facilita questa decomposizione; basta riscaldarne un po' in tubo da saggio e trattare il prodotto come ho descritto per quell'etere, affinchè si riesca a constatare la formazione del cimene e dell'acido cuminico, assieme alla cuminoina che, essendo in piccola quantità e mescolata ad altri prodotti di condensazione, molto difficilmente si riesce a separare.

Descriverò in prossime memorie alcuni eteri che con altri metodi non si era riuscito finora a preparare, il comportamento speciale degli alcooli primarî non saturi, quello degli alcoli secondari e terziari oltre che dei poliatomici e dei miscugli, e mi riservo ad estendere lo studio sistematico dei sali ad altre classi di corpi ed a condensazioni di natura diversa.

Cagliari, istituto di chimica generale dell'Università, 8 dicembre, 1900.

Sopra i derivati di amminofenoli con anidridi ed acidi bibasici;

nota di A. PIUTTI.

In questi ultimi anni da alcuni miei allievi e da me si son pubblicati parecchi lavori sull'azione di acidi bibasici organici (anche sotto forma di eteri ed anidridi) sopra ammoniaca, ammine ed amminofenoli ([1]).

Un fatto di tautomeria (caratterizzata dal colore bianco e giallo dei composti) che venne osservato nei derivati ftalici dell'anisidina e della fenetidina, mi indussero ad estendere quelle ricerche facendo studiare alcuni casi speciali dai laureandi dello scorso anno (v. Rend. Acc. Scienze fis. e mat., XXXVIII, 33) e riprendere in questo l'argomento con maggiore ampiezza allo scopo di mettere in correlazione le osservazioni e dedurne possibilmente qualche conclusione per la conoscenza della tautomeria, così intimamente legata alla costituzione dei composti del carbonio.

Si sono perciò studiati e si stanno attualmente ancora studian-

([1]) A. Piutti, Azione di anidridi ed acidi bibasici sopra p-amidofenolo ed eteri corrispondenti. Rend. Acc. Reale di Napoli. Marzo 1893.

Id., Azione dell'acido succinico sopra il p-amidofenolo ed eteri corrispondenti. Gazz. ch. ital., XXV, 509; XXIX, 84.

Id., Azione dell'ammoniaca sopra l'anidride maleica (Sint. asparagine), Gazz. chim. ital., XXVII, 443.

A. Piutti ed E. Giustiniani, Sopra i derivati maleinici di alcune ammine aromatiche. Gazz. chim. ital., XXVI, 433; Ber. R. 658.

A. Piutti e R. Piccoli, Intorno all'azione dell'etere ossalico sui p-amidofenoli. Rend. Acc. R. di Napoli, Genn. 1898; Gazz. chim. ital., XXVIII, I, 284; Ber. XXXI, 330.

Id. id., Azione dell'anidride ftalica sulla p- e m-ossidifenilamina. Rend. Acc. R. di Napoli, Marzo-Aprile 1898; Gazz. chim. ital., XXVIII, 370, Ber., XXXI, 1327.

E. Giustiniani, Composti degli acidi malico e fumarico colle ammine aromatiche. Gazz. chim. ital., XXIII, I, 168.

Id., Sui derivati maleinici di alcune ammine aromatiche. Gazz. chim. ital., XXVIII, II, pag. 189.

Castellaneta Ernesto, Azione dell'anidride ftalica sopra p-amidofenolo ed eteri corrispondenti (Tesi di laurea). Orosi 1893, p. 289.

Id., Azione dell'acido ossalico e malonico sopra il p-amidofenolo ed i suoi eteri, Gazz. ch. ital., XXV, II, 527.

Campanaro G., Azione dell'acido malico sul p-amidofenolo, Gazz. chim. ital., XXVIII, II, pag. 192.

Bolezzi G., Sopra la Salicil-p-fenetidina ed alcuni suoi derivati, Gazz. chim. it., II, 197.

do da me e da altri miei allievi le reazioni degli amminofenoli (*p-amminofenolo, anisidina e fenetidina*) cogli acidi *fumarico, mesaconico cincomeronico, ftalonico, piruvico, succinilsuccinico* (sotto forma di etere) e colle anidridi *maleica*, *citraconica*, *itaconica*, *pirocinconica, canforica;* nonchè nuovamente dell'*anidride ftalica* e delle diverse *anidridi idroftaliche.* Anche i derivati degli acidi *aconitico, pirotartrico* e *crotonico* sono stati presi in esame a chiarimento di reazioni.

Scopo della presente notizia è di prender data e riservarmi per qualche tempo il campo di queste ricerche che ho intenzione di estendere anche ad altri acidi ed amminofenoli (*o-* e *p-amminofenoli, amminonaftoli,* ecc.) e che avrò l'onore di comunicare in seguito.

R. Università di Napoli, Istituto di Chimica farmaceutica.

Reazione generale di condensazione fra βnaftolo, aldeidi e amine;

nota II di MARIO BETTI.

(*Giunta il 13 gennaio 1901*).

Sintesi di derivati ossazinici.

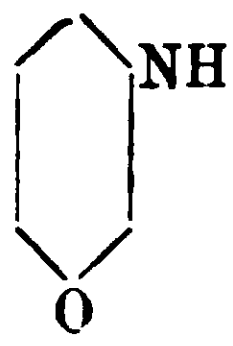
Parte teorica.

In una precedente pubblicazione [1] è stato dimostrato che una molecola di β naftolo, due di aldeide benzoica e una di ammoniaca riunite in soluzione alcoolica, reagiscono spontaneamente fra di loro e, con eliminazione di due molecole di acqua, si condensano secondo l'equazione:

$$C_{10}H_8O + 2\,C_6H_5CHO + NH_3 = C_{24}H_{19}ON + 2\,H_2O \quad .$$

La condensazione avviene egualmente anche impiegando, invece dell'aldeide benzoica e dell'ammoniaca, un'altra aldeide e un'amina primaria, tanto della serie aromatica che di quella grassa.

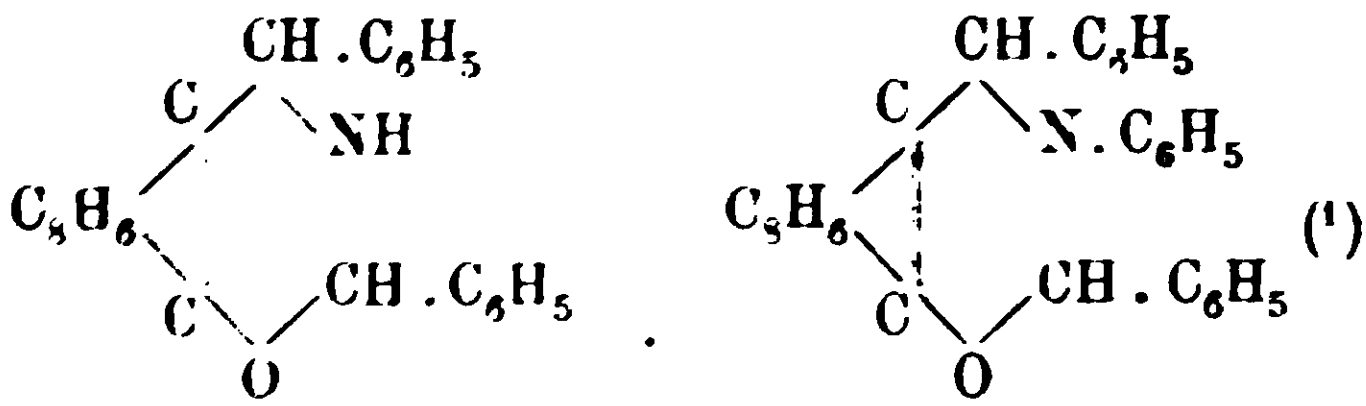
Riguardo alla struttura dei composti che in tal modo si ottengono fu allora messa innanzi la supposizione che essi si possano considerare come derivati del nucleo orto-ossazinico. Ma le ricerche riferite più avanti, istituite appunto collo scopo di mettere in chiaro la costituzione di questi derivati, fanno ora concludere che essi contengono invece il nucleo meta-isossazinico:



La dimostrazione di una tale struttura è fornita da alcune trasformazioni che subiscono due composti già descritti nella nota

[1] Gazz. chim. it., vol. XXX, (II), p. 310.

precedente. Sono quelli che provengono dalla reazione dell'ammoniaca o dell'anilina colla benzaldeide e il βnaftolo; secondo lo schema ora scritto avrebbero le seguenti formule di costituzione:



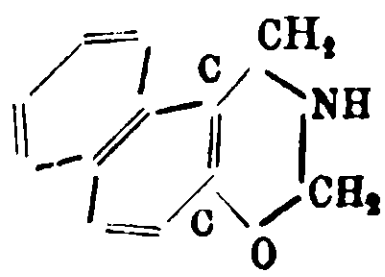
Come è già stato accennato [2], per quanto il composto del β-naftolo colla benzaldeide e l'ammoniaca sia molto resistente verso gli agenti chimici, pure se si fa bollire a lungo con acido cloridrico di media concentrazione svolge dell'aldeide benzoica e si trasforma in una nuova sostanza.

Dall'analisi di questa risulta, che delle due molecole di benzaldeide entrate a far parte del composto primitivo, una sola, per idrolisi, si è staccata e che si è formato un cloridrato secondo la equazione seguente:

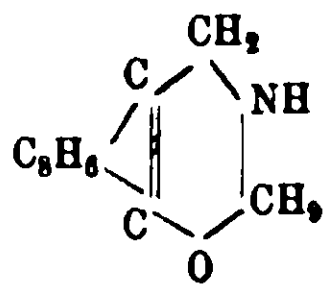
$$C_{24}H_{19}ON + H_2O + HCl = C_{17}H_{15}ON \,.\, HCl + C_6H_5CHO$$

La base separata da questo cloridrato è solida, ben cristallizzata e dà valori analitici corrispondenti a quelli che si calcolano per

[1] Per maggior comodità, nelle formule di questi composti non trascrivo per esteso i due esagoni del βnaftolo. La relazione del nucleo naftalico con quello ossazinico risulta in modo egualmente chiaro tanto dalla formula seguente:



che da quella più breve adottata:

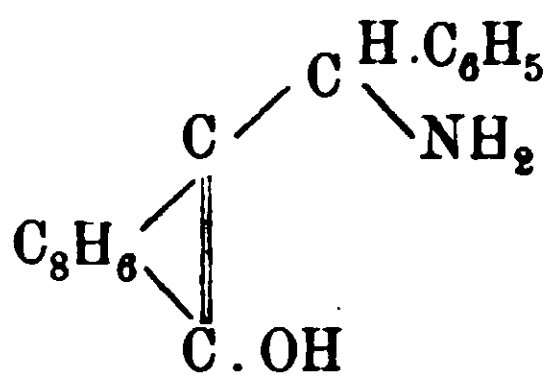


[2] Loco cit., p. 313.

una molecola di βnaftolo, una di aldeide e una di ammoniaca, unite per l'eliminazione d'una molecola d'acqua.

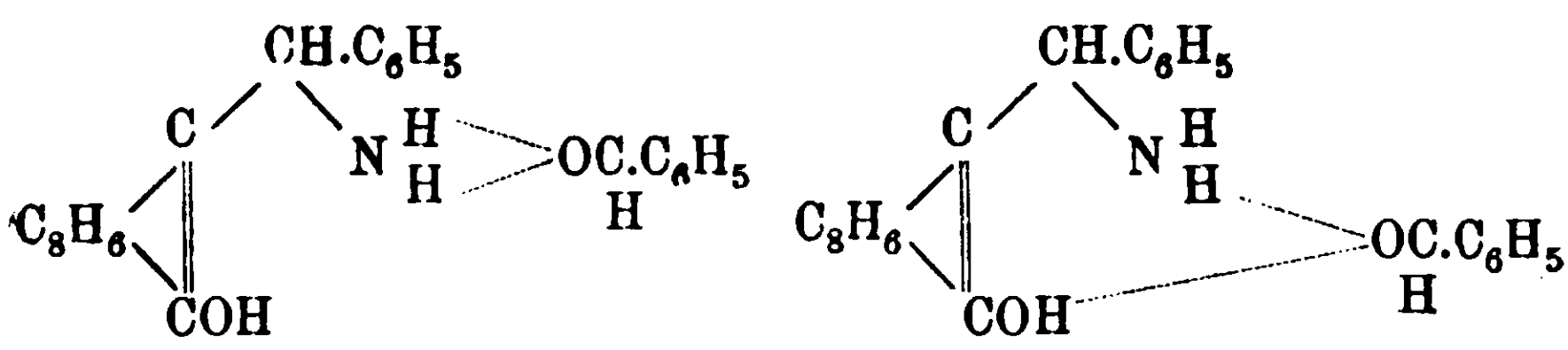
Assai facilmente si giunge a stabilire in quale ordine stanno concatenati i tre aggruppamenti. Il composto, di reazione basica, non è dotato di grande stabilità. Facendolo bollire con acqua o con alcool acquoso dà un leggero odore di ammoniaca, che si svolge in più gran copia per l'azione a caldo della potassa caustica diluita. Con anidride acetica dà facilmente un derivato biacetilico.

Queste proprietà fanno riconoscere che nella molecola del derivato devono esistere liberi l'ossidrile naftolico e un residuo ancora idrogenato dell'ammoniaca. Per un prodotto che risulta da βnaftolo, benzaldeide e ammoniaca, unite con eliminazione di una molecola d'acqua e dotato di tali proprietà, non si può normalmente ammettere altro che la seguente costituzione:

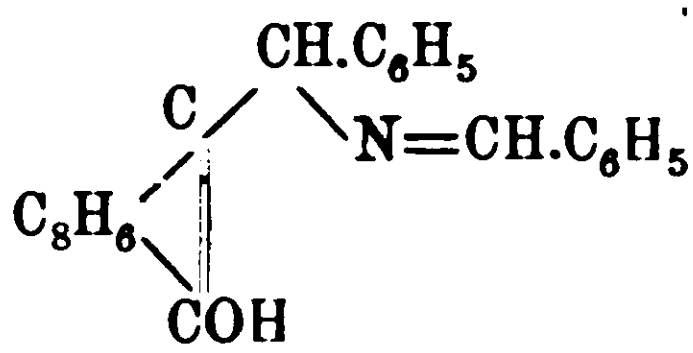


Stabilita la struttura di tale base amidica (βnaftol benzalamina), si può, per mezzo di questa, arrivare di nuovo alla sintesi del composto primitivo, facendola reagire con una molecola di benzaldeide, colla quale si condensa facilmente, mentro si elimina una molecola d'acqua.

Questa unione della base amidica coli'aldeide benzoica si può rappresentare coi due seguenti schemi di reazione:



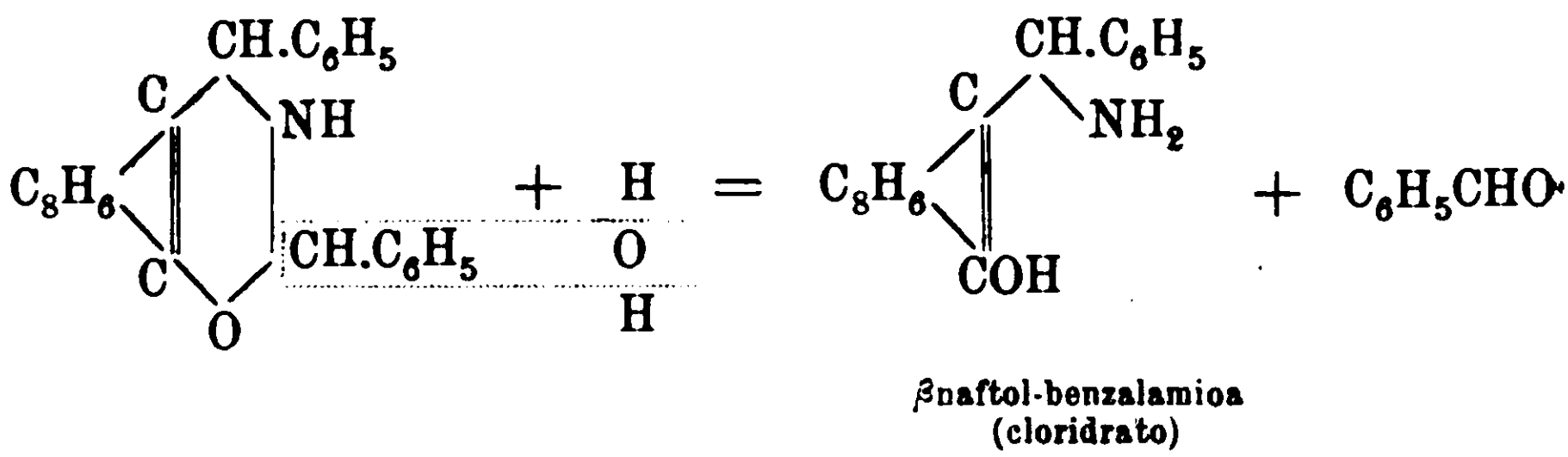
Secondo lo schema I, si formerebbe un derivato del βnaftolo a catena laterale aperta:



Ma per l'analogia con ciò che si verifica per il composto anilinico, più avanti esaminato, siamo portati ad escluderlo. Infatti, come già è stato detto, nella reazione generale si possono impiegare, invece dell'ammoniaca, anche le amine primarie e si ottengono in egual modo corrispondenti prodotti di condensazione. Se questi prodotti contenessero una catena laterale aperta della configurazione descritta, mentre si potrebbero formare usando l'ammoniaca, questo non sarebbe più analogamente possibile colle basi primarie.

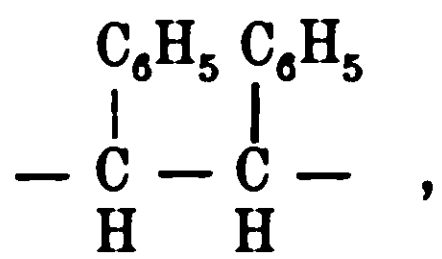
Rimane lo schema II che invece ci porta ad ammettere pel composto primitivo la struttura di un derivato del nucleo ossazinico.

Secondo tale costituzione ecco come l'acido cloridrico, per idrolisi, produce la scissione di una molecola di benzaldeide e forma il cloridrato della base amidica:



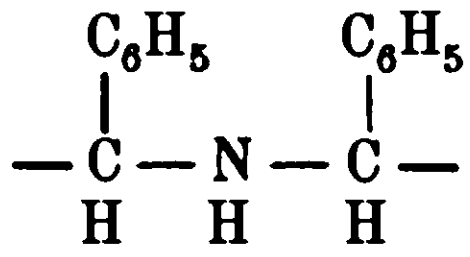
βnaftol-benzalamioa
(cloridrato)

Anche il fatto che in questa reazione di scissione si stacca una sola delle due molecole di aldeide, è in accordo colla formula di struttura proposta, perchè se nel composto primitivo le due molecole di benzaldeide fossero direttamente unite fra loro:

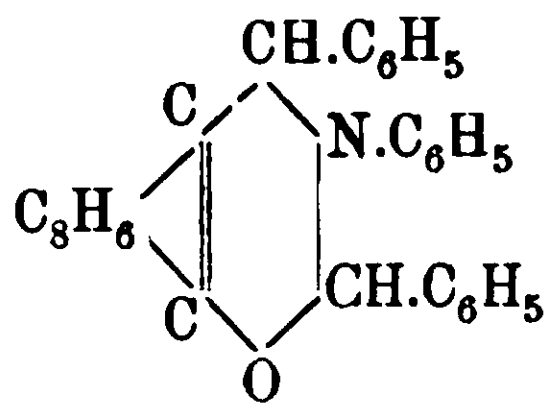


sarebbe assai poco probabile che una tale concatenazione potesse-

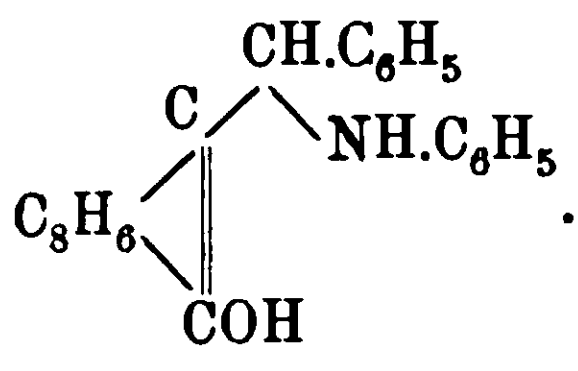
spezzarsi, mentre l'apertura del nucleo diviene molto facilmente comprensibile ammettendo che i due resti aldeidici siano tenuti legati dal resto immidico dell'ammoniaca:



In modo assai più semplice potei stabilire che il composto che deriva da βnaftolo, benzaldeide e anilina ha struttura eguale a quello esaminato ora e che perciò gli spetta la formula seguente:



Questo composto, per analogia con quello ora descritto, bollito a lungo con acido cloridrico dovrebbe scindersi in aldeide benzoica e in un derivato della costituzione:



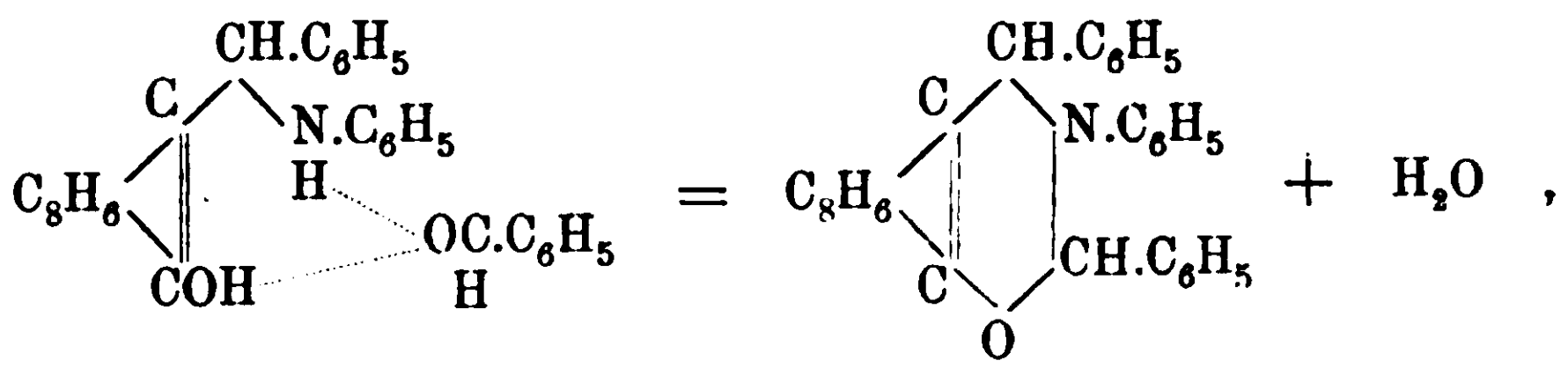
Tale sostanza è già stata preparata e si trova descritta in una mia recente nota [1], come prodotto d'addizione della benzalanilina al βnaftolo. La formazione di questo composto sta in rapporto colla somiglianza che manifestano nelle proprietà chimiche *il metino in posizione α del βnaftolo*, e il metilene a funzione acida degli eteri acetacetico, malonico, ecc.

Già nella pubblicazione ora ricordata è detto che il derivato è

[1] Gazz. ch. ital., vol. XXX, (II), p. 304.

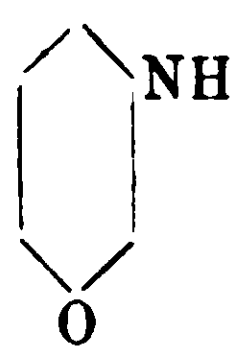
assai instabile verso gli acidi anche diluiti, così che, se pure si formasse per l'azione dell'acido cloridrico sul composto primitivo, sarebbe subito alla sua volta decomposto. Ma si può risolvere la questione procedendo in senso inverso, e, prendendo come punto di partenza questo prodotto d'addizione, giungere alla sintesi del composto ossazinico. Infatti se si fa reagire con una molecola di aldeide benzoica, si forma un composto che è affatto identico a quello fornito, secondo la reazione generale, da una molecola di βnaftolo, due di benzaldeide e una di anilina.

Ora la condensazione fra βnaftol-benzalanilina e benzaldeide non può avvenire che secondo lo schema seguente:

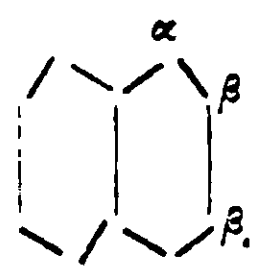


e quindi è confermata anche per il composto dell'anilina la struttura di derivato ossazinico (¹).

Quanto precede fa legittimamente concludere, che la reazione generale di condensazione fra βnaftolo, aldeidi e amine, conduce alla sintesi di derivati del nucleo:



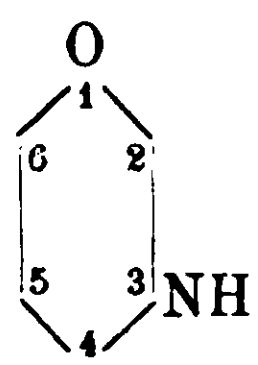
(¹) Riguardo alla struttura dol derivato dell'ammoniaca studiato per il primo resta ancora un punto da definire. Il nucleo naftolico è impegnato con quello ossazinico per mezzo di due atomi di carbonio, uno quello fenico, l'altro in posizione orto con questo. Dei due atomi di carbonio α e β, in posizione orto con quello fenico è stato prescelto quello in α. Prima di tutto è specialmente quello, che dotato di proprietà particolari, entra più frequentemente in reazione. Inoltre per l'analogia del composto anilinico, del quale mi sono ora occupato, resta definita nettamente la questione. La sintesi di questo per mezzo della βnaftol-benzal-anilina mostra all'evidenza che nella formazione del nucleo βnaftossazinico è direttamente impegnato il metino in α.



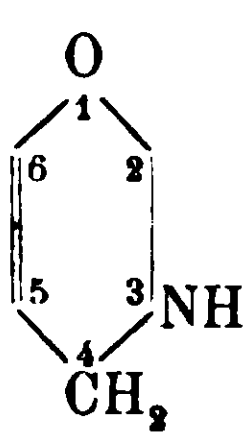
Nomenclatura. Derivati contenenti questo nucleo si ottengon ora per la prima volta; nasce perciò anche la questione, come debbano essere denominati in relazione alla loro costituzione, quando non si voglia, seguendo l'idea e l'esempio di Knorr, adottare un nome convenzionale speciale per le nuove concatenazioni cicliche eterogenee.

Secondo O. Widmann [1], che fu il primo a proporre un sistema di nomenclatura pei diversi nuclei azotati, tali composti si dovrebbero riferire al nucleo della meta-azossina o mazossina, ma questi e alcuni altri nomi proposti da Widmann, oltre all'essere poco estetici, si scambiano anche facilmente con altri, e perciò Knorr [2] proponeva la parola " *ossazina* " per nuclei di sei termini, contenenti azoto e ossigeno.

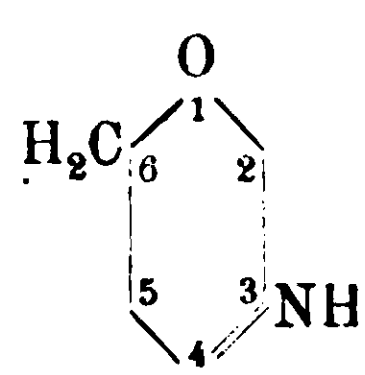
Nel *Lexicon der Kohlenstoff Verbindungen* del Richter [3] si trova col nome *1.3 isoxazina* il nucleo:



del quale possono esistere due forme, che nel libro non figurano, ma che per l'analogia con altre debbon essere distinte così:



1 . 3 isossazina (4)

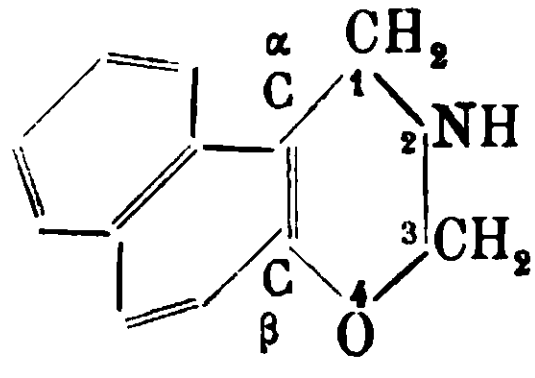


1 . 3 isossazina (6)

Se però il nucleo ossazinico è combinato con quello del βnaftolo, come nei composti ora studiati, riferendoci agli esempi di derivati simili citati dal Richter, bisogna dare a una tale configurazione il nome di *4,2-βnaftoisossazina*, e così risulta completamente definita.

(1) Journ. f. Pr. Ch., N. F. **38**, 197.
(2) Berichte, **22**, 2081.
(3) Ediz. 1900, p. 19.

È in tal modo fissata la posizione dell' ossigeno rispetto al nucleo naftalico e la posizione dell'azoto rispetto all'ossigeno; non è poi necessario indicare il luogo del doppio legame perchè il nucleo isossazinico non può averne che uno soltanto e il nucleo naftolico, in tale configurazione, non può sciogliere quello in relazione col carbonio fenico.



4,2-βnaftoisossazina

Secondo tale nomenelatura il derivato della reazione fra βnaftolo, benzaldeide e ammoniaca si chiamerà:

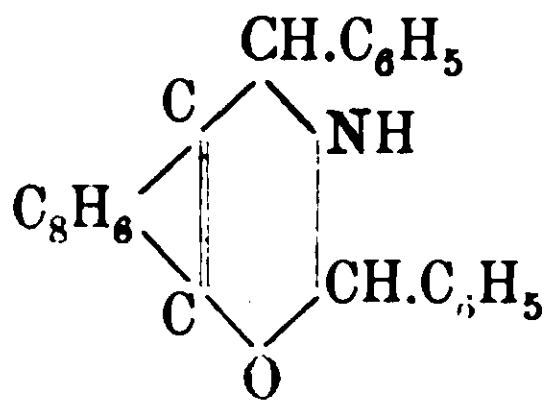
1,3 difenil-4,2-βnaftoisossazina

e il corrispondente composto anilinico:

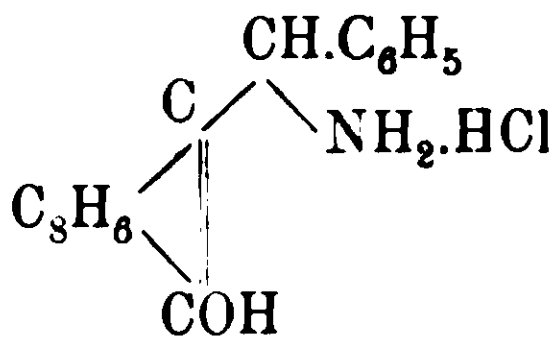
1,2,3 trifenil-4,2-βnaftoisossazina.

Parte sperimentale.

I. *1,3 difenil-4,2 βnaftoisossazina.*



Azione dell'acido cloridrico — Formazione del cloridrato di βnaftol-benzalamina.



Il composto proveniente dalla condensazione di una molecola di βnaftolo, due di benzaldeide e una di ammoniaca, descritto nella

nota precedente [1], si scalda a fuoco diretto con acido cloridrico di media concentrazione. Da principio non si osserva alcun cambiamento, ma dopo qualche minuto di ebollizione si sviluppa un leggero odore di aldeide benzoica che diviene a mano a mano più intenso, la sostanza ingiallisce e si scioglie rapidamente. La soluzione limpida, color giallo limone, ottenuta in tal modo, quasi subito si scolora di nuovo, si forma un abbondante precipitato fioccoso di sottili cristalli aghiformi, e tutto si rapprende in una poltiglia biancastra. Si fa bollire ancora per qualche minuto, poi si filtra. Dal liquido filtrato, per raffreddamento, cristallizzano lunghi aghi bianchissimi, lucenti, formati da sostanza eguale a quella rimasta sul filtro che, a caldo, è alquanto solubile nell'acido cloridrico.

La parte che cristallizza dall'acido è, di solito, già affatto pura e può servire senz'altro per l'analisi. Il suo punto di fusione è assai poco netto; a 190° comincia ad arrossare, a 220° non è ancora completamente fusa.

Dall'analisi si riconosce cho è un cloridrato di composizione corrispondente alla formula:

$$C_{17}H_{15}ON.HCl$$

gr. 0,1507 hanno dato gr. 0,3926 di CO_2 e gr. 0,0812 di H_2O;
gr. 0,2106 hanno dato cc. 9,75 di azoto a 21°,9 e 763 mm.
gr. 0,1490 hanno consumato cc. 5,20 di soluz. $\frac{1}{10}$ N di $AgNO_3$, corrispondenti a gr. 0,0182 di cloro.

	trovato	calcolato
C %	71,05	71,45
H „	5,98	5,60
N „	5,37	4,90
Cl „	12,21	12,44

Il composto si scioglie nell'acqua bollente ma subisce una leggera decomposizione e facendo bollire a lungo il liquido esso si rende opalino o anche lattiginoso. È solubilissimo negli alcooli

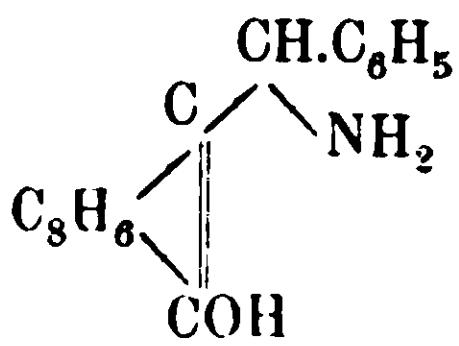
[1] Gazz. ch. ital. XXX (II), p. 313.

etilico e metilico e nell'acido acetico. Si può ricristallizzare da acqua leggermente acidulata con acido cloridrico, nella quale si può far bollire senza alterazione; anche evaporando in parte queste acque madri, leggermente acide, si ottengono ulteriori frazioni di prodotto inalterato.

Il composto si scioglie a freddo nella potassa acquosa con leggera fluorescenza violacea, a caldo dà luogo a sviluppo di ammoniaca. La sòluzione potassica lasciata a sè per qualche giorno perde la fluorescenza e assume un color giallo aranciato che diviene sempre più intenso, mentre si depositano piccole quantità di un composto biancastro; per aggiunta di acqua si intorbida, si fa lattescente e forma dei grumi bianchi resinosi.

In una delle preparazioni del composto ora descritto da 7 gr. di sostanza primitiva furono ottenuti gr. 5,65 di cloridrato, che rappresentano un rendimento del 95,2 % (1).

Base βnaftol-benzalaminica.



Per ottenerla allo stato libero si scioglie il cloridrato nella minima quantità di soluzione di potassa caustica al 25 % (2), aggiungendola a poco per volta e raffreddando con acqua. Non si ha così neppure il minimo sviluppo d'ammoniaca. Subito dopo ottenuta la completa soluzione, il liquido fluorescente si estrae con circa 1/4 del suo volume di etere etilico. L'etere, che ha asportata quasi completamente la base disciolta, si separa, si essicca con cloruro calcico fuso, si filtra e si distilla fino a piccolo volume. Per

(1) Anche composti simili a questo, formati con aldeidi diverse subiscono una eguale trasformazione. Queste ricerche sono ora in corso di studio. Interessante sarà di vedere se i derivati delle aldeidi grasse si comportano in modo analogo a questi ora descritti.

(2) Se si prende una soluzione più diluita, per es. al 6...7 %, il cloridrato si decompone soltanto in piccola parte e per quanto il liquido, com'è naturale, sia nettamente alcalino, per aggiunta d'acqua si può riottenere il sale inalterato.

raffreddamento la maggior parte della base cristallizza dal residuo etereo in ciuffi di lunghi aghi bianchi. Si filtra e il filtrato, per spontanea evaporazione, lascia un residuo cristallino appena giallo, formato da ulteriori frazioni di sostanza un pò impura.

La parte cristallizzata per raffreddamento fonde nettamente con decomposizione a 125°, è pura e, lavata rapidamente una sola volta con etere, può servire per l'analisi, dalla quale si hanno valori corrispondenti a quelli calcolati per la formula:

$$C_{17}H_{15}ON \ .$$

Gr. 0,2420 hanno dato gr. 0,7243 di CO_2 e gr. 0,1330 di H_2O,
Gr. 0,2018 hanno dato cc. 10,0 di azoto a 16°,9 e 761 mm.

	trovato	calcolato
C %	81,63	81,93
H „	6,10	6,02
N „	5,84	5,62

Fu determinato il peso molecolare col metodo ebullioscopico, usando come solvente la benzina (costante = 26,1)

Sost. = gr. 0,4652

Solvente = gr. 24,97

$\Delta = 0^0 17$

	trovato	calcolato
P. M.	286	249

Il secondo punto d'ebullizione si ottiene costante solo per poco tempo, dopo il quale aumenta continuamente forse in seguito a dissociazione del composto.

Da una piccola prova fatta con gr. 2,7 di cloridrato, si ottennero gr. 2,18 di base, che rappresentano il 91,5 % del rendimento teorico. Nel liquido alcalino restano soltanto tracce del composto, l'etere distillato non lascia, all'evaporazione, residuo fisso.

La base è solubile in alcool etilico, ma all'ebollizione manda odore d'ammoniaca; si decompone pure facendola bollire con ac-

qua nella quale è del tutto insolubile, mentre, come si è visto, si scioglie nella soluzione degli alcali caustici. Con potassa al 25 % dà a caldo un abbondante sviluppo di ammoniaca e leggero odore di benzaldeide.

È insolubile nella ligroina anche bollente, ma si scioglie molto nella benzina, nell'acetone, nel cloroformio e così pure in acetato etilico e in acido acetico, però in questi due ultimi solventi subisce una trasformazione che è studiata più avanti. Per la ricristallizzazione il solvente più adatto è l'etere etilico.

Le soluzioni alcooliche reagiscono leggermente alcaline, ma la prova non è molto attendibile perchè, come si è detto, la base è un pò decomposta da questi solventi.

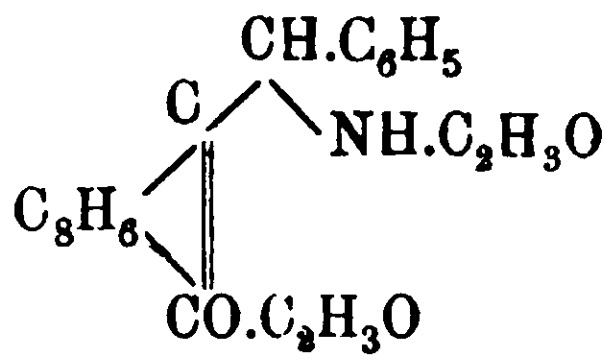
Facendo evaporare una goccia di soluzione benzinica od eterea sopra la carta rossa di tornasole, questa rimane persistentemente colorata in azzurrastro. È notevole il fatto chè le soluzioni concentrate hanno reazione alcalina più debole di quelle diluite, probabilmente in queste esiste un pò di ammoniaca libera per dissociazione.

La sostanza trattata con cloroformio e potassa non dà la reazione degli isonitrili, con furfurolo e acido acetico nou forma materie coloranti come fanno i derivati che contengono un gruppo amidico unito al nucleo aromatico. La soluzione benzinica, per aggiunta di poche goccie di cloruro ferrico sciolto in etere assoluto dà un precipitato fioccoso bruno e un intenso colore rosso vino.

Derivato biacetilico. La base, ridotta in polvere sottile, si tratta a freddo con anidride acetica in eccesso, nella quale si scioglie rapidamente. Però quasi subito il liquido si intorbida e mentre precipitano dei fiocchi biancastri, si avverte uu leggero sviluppo di calore. Si riscalda allora fino all'ebullizione ed il liquido ritornato limpido si fa bollire per qualche minuto e poi si lascia a sè. Dopo due o tre ore vi si aggiunge molta acqua fredda per decomporre l'anidride acetica in eccesso e, col riposo, si forma una massa cristallina biancastra, che si filtra e si lava con acqua.

Per purificarla si scioglie in poco alcool a caldo, si bolle con polvere di carbone e si filtra. Il liquido freddo, limpido, si tratta con acqua fino a leggero intorbidamento persistente, si lascia in riposo e lentamente cristallizzano grossi e corti primi che fondono a 162°.

L'analisi di questi dà valori corrispondenti alla formula seguente:



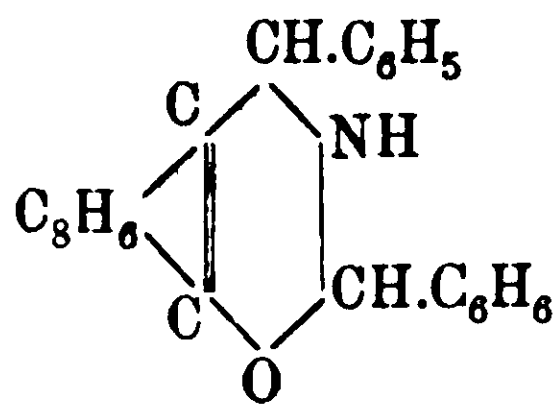
Gr. 0,2363 hanno dato gr. 0,6549 di CO_2 e gr. 0,1241 di H_2O,
Gr. 0,2962 hanno dato cc. 11,4 di azoto a 13°,9 e 758 mm.

	trovato	calcolato
C %	75,59	75,68
H "	5,83	5,71
N "	4,57	4,20

Il rendimento della reazione è molto buono.

Condensazione con aldeide benzoica. Si scioglie la base in alcool a moderato calore, si lascia raffreddare, e si aggiunge poi la quantità corrispondente di benzaldeide pure in soluzione alcoolica. Il liquido, limpido, si scalda a bagno maria per due o tre minuti e ad un tratto si trasforma del tutto in una massa solida cristallina che si lascia un po' di tempo in riposo. Dopo qualche ora si filtra, si spreme alla tromba, si lava con alcool e si fa asciugare nel vuoto. Si ha così un prodotto bianchissimo cristallizzato in aghi fondenti nettamente a 150°.

L'analisi dà valori corrispondenti alla composizione della sostanza dalla quale siamo originariamente partiti, cioè al derivato ossazinico:



Gr. 0,2671 hanno dato gr. 0,8323 di CO_2 e gr. 0,1357 di H_2O.

	trovato	calcolato
C %	84,99	85,46
H „	5,64	5,64

È stato determinato il peso molecolare col metodo crioscopico, nel fenolo fuso (costante = 70)

Sost. = gr. 0,3505

Solvente = gr. 14,10

$\Delta = 0^0,58$

	trovato	calcolato per $C_{24}H_{19}ON$
P. M.	300	337

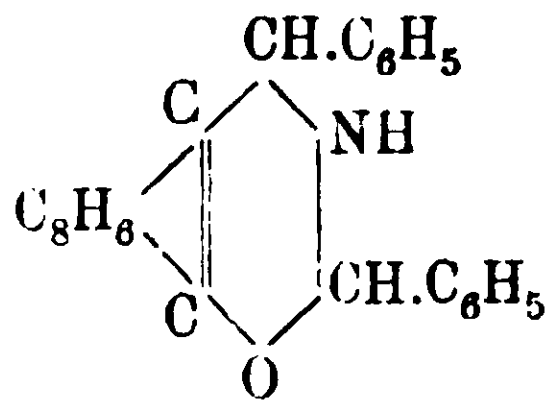
Anche le proprietà del composto corrispondono a quelle descrite per la naftossazina amin-benzoica. Bollito a lungo con potassa caustica al 25 % non si altora minimamente, con acido cloridrico di media concentrazione, manda odore di aldeide benzoica, si scioglie colorando il liquido in giàllo e forma infine il cloridrato cristallizzato in aghi bianchi che fondono fra 190° e 220°.

Il rendimento è quasi il teorico (1).

Trasformazione per mezzo dell' acetato etilico. La base amidica, finamente polverizzata, bagnata con acetato etilico vi si scioglie subito con forte raffreddamento, ma la soluzione non ha quasi terminato di effettuarsi che subito, con leggero sviluppo di calore, tutto si rapprende in una voluminosa poltiglia cristallina. Si aggiunge ancora dell'acetato etilico e si scalda fino a completa soluzione del composto. Nel riscaldamento si avverte un abbondante sviluppo d'ammoniaca, che finchè tutto era rimasto freddo si avvertiva solo in piccola quantità. Per raffreddamento cristallizzano dei lunghi aghi bianchi che fondono nettamente a 150° e presentano tutti i caratteri della sostanza ossazinica primitiva.

Anche all'analisi si ottengono valori corrispondenti a quelli che si calcolano per la formula:

(1) Facendo agire in modo analogo alla benzaldeide un'aldeide diversa è forse possibile che si giunga a nuclei ossazinici con radicali aldeidici misti.



Gr. 0,4540 hanno dato cc. 16,6 di azoto a 15°,1 e 754,3 mm.

	trovato	calc. per $C_{24}H_{19}ON$
N %	4,30	4,15

Colla distillazione parziale dell'acetato etilico, si ottengono ulteriori frazioni di sostanza. L'ultimo residuo liquido si fa evaporare spontaneamente e si ottiene così una massa cristallina che si tritura in un mortaio con poca acqua fredda e poi si filtra.

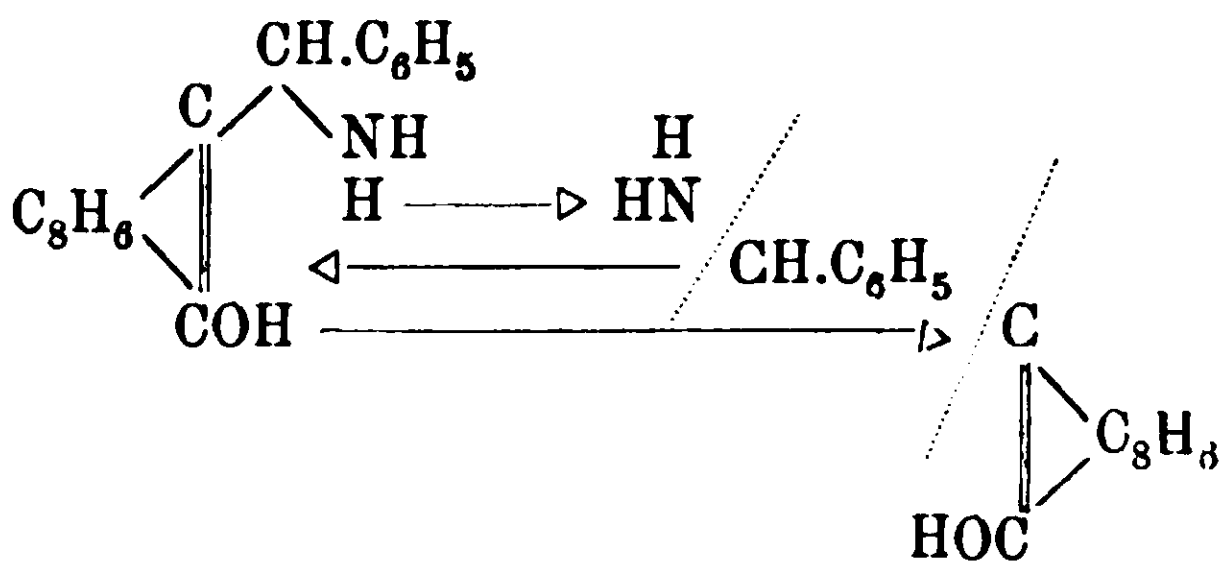
Il liquido filtrato, evaporato a bagno maria fino a secco, lascia un piccolo residuo cristallino che presenta i caratteri dell'*acetamide.*

Il residuo sul filtro ricristallizza dall'acqua bollente in foglietto bianche, argentee, fondenti a 122-123°, che con potassa e cloroformio danno la colorazione azzurra dovuta al β*naftolo.*

Si può facilmente intendere questa trasformazione della base nella sostanza primitiva e la contemporanea formazione di βnaftolo.

Probabilmente anche in acetato etilico, come già in etere e in benzina, la base è in parte dissociata. L'ammoniaca, resa libera, reagisce sull'etere acetico formando acetamide, l'aldeide benzoica, sola, non può più restare unita al βnaftolo e con un'altra molecola di base (secondo la condensazione precedentemente desoritta), forma il composto ossazinico di maggiore stabilità. Il βnaftolo resta in soluzione allo stato libero.

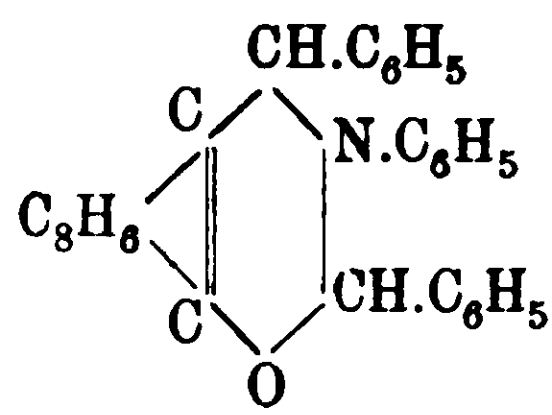
Lo schema seguente mostra come avverrebbe questa trasformazione:



Da gr. 5 di Base ottenni gr. 2,90 di composto ossazinico, che secondo l'interpetrazione data, rappresenterebbero l'85,80 % della quantità teorica.

Anche coll'acido acetico avviene una trasformazione in senso identico (1).

II. *1,2,3 trifenil-4,2 βnaftoisossazina*



Sintesi dalla βnaftol-benzalanilina

Il prodotto d'addizione fra benzalanilina e βnaftolo che fonde a 170°, si scalda per pochi minuti a 110° con un leggero eccesso di aldeide benzoica. Quasi subito tutto si discioglie e si separano delle gocciole d'acqua; il liquido denso, vischioso si lascia raffreddare e poi si ricopre con molto alcool, agitando continuamente con una bacchetta. In tal modo tutto si trasforma assai presto in una sostanza polverulenta appena gialla che si purifica estraendola con alcool bollente nel quale si scioglie pochissimo. Si ottiene così una polvere cristallina, bianchissima che fonde tra 199° e 200 e corrisponde completamente alla sostanza che proviene dalla reazione di condensazione, di una molecola di βnaftolo, due di benzaldeide, e una di anilina (2) secondo la reazione generale.

L'analisi dà valori corrispondenti a quelli che si calcolano per la naftossazina anilin-benzoica $C_{30}H_{23}ON$:

(1) Forse altre sostanze che dissociandosi danno ammoniaca possono subire una condensazione per mezzo dell'etere acetico, e non sarebbe privo d'interesse sottoporle all'esperimento.

Interessante è pure la base amidica stessa che, per i suoi caratteri chimici, si mostra molto vicina alle acidamidi, per quanto non contenga il gruppo —CO.NH₂. Su questa e su alcune analoghe sono già in corso altre ricerche tendenti a metterne completamente in chiaro le proprietà, e faranno parte di una pubblicazione separata.

(2) V. mem. prec. Gazz. chim. ital. XXX, (II), p. 314.

Gr. 0,2021 hanno dato gr. 0,6445 di CO_2 e gr. 0,1065 di H_2O,
Gr. 0,3114 hanno dato cc. 9,2 di Azoto a 14° e 751,2 mm.

	trovato	calcolato per $C_{30}H_{23}ON$
C %	86,97	87,16
H „	5,85	5,57
N „	3,47	3,39

La soluzione benzinica del composto trattata con cloruro ferrico sciolto in etere non dà alcuna colorazione, ma scaldando leggermente diviene rosso-violacea e per raffreddamento riprende il colore primitivo appena giallo.

Questa sintesi si può ottenere anche facendo bollire per qualche ora la soluzione alcoolica della βnaftol-benzal-anilina con benzaldeide, ma in tal caso soltanto una parte dei componenti entra in combinazione, mentre colla fusione il rendimento è quasi quantitativo.

Nella presente nota mi sono limitato a descrivere soltanto le trasformazioni e i derivati che servono per dimostrare la struttura ossazinica dei relativi composti. Mi riserbo di sviluppare ulteriormente altre ricerche, che sono già in corso di studio, su questi nuclei naftossazinici che anche per le recenti pubblicazioni di Knorr sui derivati della morfolina, vanno acquistando ogni giorno un interesse maggiore.

Firenze. Istituto di studj superiori. Gennaio 1901.

Studii sugli acidi del fosforo.

I.ª Velocità di idratazione dell'acido metafosforico;

nota di C. MONTEMARTINI ed U. EGIDI.

(Giunta il 18 gennaio 1901)

È noto che le soluzioni acquose di acido metafosforico si convertono gradatamente in soluzioni di acido ortofosforico; su questa conversione si sa solo che essa è tanto più rapida quanto più la temperatura della soluzione si avvicina a quella dell'ebollizione, che il passaggio da acido metafosforico ad acido ortofosforico è diretto senza formazione intermedia di acido pirofosforico [1], e finalmente che tale passaggio non origina variazione di volume [2]. Pensammo che una misura della velocità di idratazione potesse presentare qualche interesse, essa poi ci era necessaria per altre esperienze di cui riferiremo in ulteriori pubblicazioni.

L'idratazione avviene secondo l'equazione:

$$HPO_3 + H_2O = H_3PO_4$$

e come si vede essa si può seguire con determinazioni di acidità della soluzione, cambiandosi l'acido metafosforico monobasico in acido ortofosforico tribasico. Occorre perciò di conoscere solo l'acidità che ad un certo istante ha un dato volume di soluzione, acidità che chiameremo a, e l'acidità che un egual volume di soluzione viene ad avere quando l'idratazione sia compiuta, acidità che chiameremo b. Tanto a che b indicherebbero la quantità di una base monovalente, e precisamente di soda, saturata dal volume della soluzione studiata.

Chiamiamo x la quantità di base saturata dall'acido metafosforico nel solito volume di soluzione in un dato istante, chiamiamo y la quantità di base saturata dall'acido ortofosforico ivi presente, allora abbiamo:

$$x + y = a$$
$$3\,x + y = b$$

[1] Graham. Gmelin-Kraut. I vol., II parte, 122.
[2] Vogel. I. B. 1857, pag. 98.

Da queste equazioni si ricava

$$x = \frac{b - a}{2}$$

e moltiplicando x pel rapporto tra i pesi molecolari di HPO_3 ed NaOH, si ha la quantità di acido metafosforico contenuta nel volume dato di soluzione.

La determinazione delle due acidità a e b fu fatta col metodo di Maly [1], che permette di dosare tutti tre gli idrogeni ionici dell'acido ortofosforico. Esso consiste nell'aggiungere alla soluzione da titolare un eccesso di idrato sodico in presenza di cloruro baritico, e titolare con acido cloridrico l'eccesso di base usando come indicatore la corallina o la fenolftaleina. Il dosamento dell'acido metafosforico con questo metodo non presenta inconvenienti.

Riguardo poi al valore di b, che rappresenta l'acidità della soluzione quando in essa tutto l'acido metafosforico è trasformato in acido ortofosforico, fu determinato prendendo due porzioni eguali di soluzione, facendole bollire a ricadere per diverso tempo e poi determinando in ciascuna di esse l'acidità; se la conversione in acido ortofosforico era completa si avevano valori eguali, il valore comune era assunto come valore b.

Le misure furono eseguite nel seguente modo: Dell'acido metafosforico, comperato da Merck, era sciolto in una certa quantità di acqua, le soluzioni che venivano preparate con concentrazioni diverse si ponevano in bocce smerigliate e si lasciavano in ambiente a temperatura quasi costante. Di quando in quando si prelevava da ognuna di queste bocce una porzione di soluzione di cui si determinava l'acidità col metodo sopra detto. Il punto di partenza fu preso trascorse dodici ore dalla confezione della soluzione.

Nelle seguenti tavole sono registrate le esperienze eseguite su quattro soluzioni di concentrazione diversa, ad una temperatura variante tra 23° e 25°. Accanto al numero delle tavole sta il valore di b per la rispettiva soluzione riferito ad 1 c. c.; in ciascuna tavola poi nella prima colonna sta il numero d'ordine delle esperienze, nella seconda il tempo contato in ore e frazioni decimali

[1] Zeitschr. f. anal. Ch., XV, 417.

di ora, nella terza il valore di a corrispondente ad 1 c. c. della soluzione, nella quarta il valore di $\frac{b-a}{2}$:

Tavola I.

b = gr. 0,003432.

N.°	T	a	$\frac{b-a}{2}$	k
1	0	0,001488	0,000972	—
2	1,13	0,001500	0,000966	0,00231
3	33,35	0,001756	0,000838	0,00193
4	56,83	0,001864	0,000784	0,00164
5	72,88	0,001924	0,000754	0,00151
6	81,45	0,001960	0,000736	0,00148
7	106,50	0,001992	0,000720	0,00122
8	120,67	0,002100	0,000666	0,00136
9	145,88	0,002156	0,000638	0,00133
10	154,33	0,002244	0,000594	0,00138
11	242,45	0,002468	0,000482	0,00125
12	266,28	0,002568	0,000432	0,00132
13	337,97	0,002792	0,000320	0,00142
				Media * = 0,00139

* Nel calcolare la media dei valori k non si è tenuto conto dei valori ricavati dalle esperienze 2 e 3.

Tavola II.

$b =$ gr. 0,007068.

N.°	T	a	$\frac{b-a}{2}$	k
1	0	0,002940	0,002064	—
2	7,25	0,003060	0,002004	0,00176
3	33,18	0,003528	0,001770	0,00201
4	49,33	0,003688	0,001690	0,00176
5	56,70	0,003788	0,001640	0,00176
6	72,70	0,003908	0,001580	0,00159
7	81.25	0,003960	0,001554	0,00152
8	128,48	0,004348	0,001360	0,00141
9	145,73	0,004560	0,001254	0,00148
10	154,13	0,004760	0,001154	0,00163
11	242,27	0,005388	0,000840	0,00161
12	266,17	0,005520	0,000774	0,00160
13	314,05	0,005776	0,000646	0,00160

Media = 0,00160

Tavola III.

$b =$ gr. 0,02596.

1	0	0,01196	0,007000	—
2	7,35	0,01261	0,006670	0,00285
3	9,98	0,01268	0,006640	0,00229
4	24,27	0,01404	0,005960	0,00287
5	33,17	0,01488	0,005540	0,00306
6	49,33	0,01617	0,004890	0,00315
7	56,82	0,01636	0,004800	0,00288
8	72,70	0,01688	0,004540	0,00258
9	81,27	0,01768	0,004140	0,00280
10	315,00	0,02384	0,002120	0,00260

Media = 0,00279

Tavola IV.

$b =$ gr. 0,04896.

N.°	T	a	$\frac{b-a}{2}$	k
1	0	0,02116	0,01930	—
2	7,40	0,02344	0,01276	0,00502
3	10,00	0,02352	0,01272	0,00385
4	24,28	0,02600	0,01148	0,00342
5	49,33	0,02992	0,00952	0,00333
6	56,75	0,03088	0,00904	0,00329
7	72,71	0,03288	0,00804	0,00327
8	82,25	0,03480	0,00708	0,00356
9	315,00	0,04672	0,00112	0,00347
			Media * =	0,00345

* Nel calcolare la media dei valori di k fu trascurato il valore ricavato dall'esperienza 2.

La trasformazione studiata, in relazione alla soprascritta equazione che la rappresenta, dovrebbe essere di secondo ordine. Siccome però le soluzioni impiegate in queste esperienze sono diluite, la massa dell'acqua può considerarsi come invariabile; ne viene che la trasformazione deve obbedire alle leggi dei procedimenti di primo ordine, e quindi essere rappresentata dall'equazione differenziale

$$-\frac{dc}{dt} = kc$$

oppure dalla sua integrale

$$-\log c = kt + \log c_0$$

indicando al solito con c_0 la concentrazione iniziale, con c la concentrazione al tempo t, e con k la costante di velocità. Nella quinta

colonna delle soprascritte tavole sotto il segno k stanno appunto i valori della costante calcolati secondo quest' equazione; per calcolarli si presero senz' altro per concentrazione i valori di $\frac{b-a}{2}$ anzichè convertirli in acido metafosforico.

Dall'ispezione dei valori di k risulta subito che la idratazione dell'acido metafosforico in soluzione diluita è una reazione di primo ordine. Nelle singole serie k si mantiene costante eccezion fatta pei primi valori, cosa dovuta certamente a perturbazioni iniziali. Il valore di k però non è lo stesso per tutte le serie come risulta evidente dal seguente specchietto in cui trascriviamo per ogni serie di esperienze i valori di b e le mèdie dei valori delle k:

		b	k
Serie	I	0,00343	0,00139
„	II	0,00707	0,00164
„	III	0,02596	0,00279
„	IV	0,04896	0,00345

Si vede che k cresce al crescere della concentrazione della soluzione studiata. Questo fatto si spiega ammettendo che l'idrogeno ionico presente nella soluzione [1], e derivante tanto dall'acido metafosforico, quanto dall'acido ortofosforico, eserciti un'azione catalittica sull' andamento della reazione, azione che si esplicherebbe appunto nell' acceleramento della reazione al crescere della concentrazione. Una seconda prova dell'esistenza di questa azione catalittica risulta pure dal confronto dei valori di a coi valori di b per le singole serie; mentre dopo 315 ore, cioè dopo 13 giorni circa, per le serie III e IV questi valori sono pressochè eguali, vale a dire che l'idratazione è quasi alla fine, nelle serie I e II, fatte con soluzioni più diluite, rimane ancora molto acido metafosforico da trasformare.

Risulta da tutto questo che soluzioni di acido metafosforico si conserveranno tanto più a lungo quanto più saranno diluite, e quanto meno saranno inquinate da acidi estranei equivalendo la presenza di acidi ad aumentare il numero di ioni H esistenti nella soluzione. (Su questo fatto ritorneremo tra breve). Crediamo che i

[1] Le soluzioni sono tutte diluite.

dati disparati che si trovano sui vari trattati relativamente alla reazione di cui ci siamo occupati, provengano appunto dal fatto che per l'accennata azione catalittica soluzioni diluite di acido metafosforico ne conservino la reazione molto più a lungo che soluzioni di concentrazione superiore.

A risultati dello stesso ordine siamo arrivati studiando le soluzioni di acido pirofosforico sulle quali riferiremo in una prossima nota.

Roma. Istituto chimico-farmaceutico della R. Università.

Esperienze di lezione per il principio della conservazione del peso;

nota del D.r ROBERTO SALVADORI.

(*Giunta il 10 novembre 1900*).

Sono state recentemente proposte dall' Ostwald nel suo nuovo trattato " Grundlinien der Anorganischen Chemie „ (Leipzig 1900) alcuni esempi per illustrare in scuola il principio della conservazione del peso.

L'esperienze proposte si riducono a far bruciare del fosforo entro un pallone di vetro tappato, pesandolo prima e dopo la combustione lasciandolo naturalmente raffreddare; oppure provocare delle precipitazioni entro tubi chiusi pesandoli prima e dopo la reazione. Queste esperienze, senz'altro, non persuadono, a mio credere, completamente lo studente, il quale è indotto a spiegarsi il fenomeno come cosa naturale, pensando che tutto essendo chiuso niente entra nel tubo e niente può uscir fuori. Conviene in un modo più visibile persuadere il giovane che realmente avvengono trasformazioni le quali qualche volta lascierebbero credere ad una diminuzione della materia e qualche volta ad un aumento, mentre il peso rimane costante.

Proporrei pertanto di ripetere l'esperienza col fosforo nel modo seguente: Si introduce un pezzetto di fosforo entro un tubo di vetro poco fusibile chiuso ad una estremità, lungo circa 40 cm., largo 2-3 cm. Si tira a punta l' estremità aperta, si mostra che

mettendola sotto il mercurio questo non vi entra immediatamente; si chiude il tubo alla lampada, si pesa, si scalda il fosforo, si lascia reagire, raffreddare, si torna a pesare, il peso è lo stesso di prima. Si rompe la punta sotto il mercurio, e questa volta del mercurio si precipita nel tubo come fosse sparito qualche cosa.

Viceversa, per quelle reazioni che farebbero pensare ad un aumento di materia mentre il peso rimane costante proporrei la seguente esperienza:

Entro un tubo presso a poco delle stesse dimensioni del precedente ma a pareti resistenti si introduce un poco di acido nitrico concentrato ed un tubicino di vetro contenente un poco di rame in polvere. Si chiude il tubo affilandolo a punta, si pesa tenendolo diritto perchè l'acido nitrico non vada dove e' è il rame; stabilito il peso, si mescola l' acido col rame con qualche precauzione e fasciando eventualmente il tubo di vetro con un panno. Finita la reazione si lascia raffreddare, si torna a pesare, il peso è quello di prima. Allora si apre il tubo scaldando la punta affilata come si farebbe per una analisi col metodo di Carius, e si vede uscire dal forellino una abbondante quantità di vapori rossi.

Sassari R. Istituto Tecnico. Novembre 1900.

Azione dell'acido nitrico sugli alcooli secondari;

nota di GIACOMO PONZIO.

(*Giunta il 2 Gennaro 1901*).

Chancel, dopo aver dimostrato in un suo lavoro [1] che per azione dell'acido nitrico sui chetoni $CH_3 . CO . CH_2 . R$ risultano dinitroidrocarburi $R . CH (N_2O_4)$, dice che la stessa reazione può servire a caratterizzare gli alcooli secondarî $CH_3 . CHOH . CH_2 . R$ quando però essi vengano prima trasformati, mediante una moderata ossidazione con miscela cronica, nei corrispondenti chetoni.

Il Richter nel suo trattato di chimica organica [2] generalizzando

[1] Comptes Rendus **94**, 399 (1882).

[2] V. v. Richter. Chemie der Kohlenstoffverbiudungen. 6 Aufl. (1900), I. 174.

forse troppo queste parole di Chancel riferisce fra i metodi di formazione dei dinitroidrocarburi, anche l'azione diretta dell'acido nitrico sugli alcooli secondarî [1], senza tuttavia dare alcuna citazione di luogo di pubblicazione o di autore.

Non risultandomi dalla letteratura chimica che tale azione sia già stata studiata da qualcuno, ed avendo inoltre motivo di dubitare che assieme al dinitroidrocarburo si formassero anche un α-dichetone (per analogia con quanto avviene pei chetoni i quali danno, per trattamento con acido nitrico, α-dichetoni, sfuggiti a Chancel e trovati poi da Fileti e Ponzio [2]) così ho ripreso lo studio dell'azione dell'acido nitrico sugli alcooli secondarî e le mie ricerche, confermando quanto prevedevo, mi hanno condotto alla conclusione che l'α-dichetone non solo si forma, ma che esso rappresenta il prodotto principale della reazione.

La trasformazione degli alcooli secondarî in α-dichetoni e in dinitroidrocarburi:

$$CH_3.CHOH.CH_2.R \begin{cases} \longrightarrow CH_3.CO.CO.R \\ \longrightarrow R.CH(N_2O_4) \end{cases}$$

si spiega facilmente riflettendo al fatto che tali alcooli danno per

[1] L'esempio portato dal Richter, cioè la formazione del dinitropropano dal dietilcarbinolo:

$$(C_2H_5)_2CHOH \longrightarrow CH_3.CH_2.CH(NO_2)_2$$

è però completamente erroneo, poichè come dimostrerò in questo lavoro, dal dietilcarbinolo si ottiene invece dinitroetano $CH_3.CH(NO_2)_2$.

Nella stessa pagina è anche riportata la formazione del dinitropropano dal dietilchetone:

$$(C_2H_5)_2CO \longrightarrow CH_3.CH_2.CH\ (NO_2)_2$$

ma evidentemente in questo caso dev'essere incorsa una svista, poichè a pag. 283 dello stesso trattato è detto invece che si forma dinitroetano:

$$(C_2H_5)_2CO \xrightarrow{HNO_3} CH_3.CH(NO_2)_2$$

come avviene realmente.

[2] Fileti e Ponzio — Trasformazione dei chetoni in α-dichetoni — Gazz. Chim. **25**, 1, 233 (1895); **27**, I, 255 (1897); **28**, II, 262 (1898).

ossidazione i chetoni corrispondenti; però mentre dai chetoni gli α-dichetoni ed i dinitroidrocarburi risultano sempre in quantità notevole, dagli alcooli secondarî se ne ha una quantità assai piccola, che tuttavia aumenta coll' aumentare del peso molecolare dell' alcool ossidato. Ciò trova la sua ragione in ciò che nel caso degli alcooli secondarii la reazione è molto più viva.

Nelle mie esperienze ho sempre impiegato acido nitrico commerciale (d = 1,38) ed ho seguito esattamente il metodo usato da Fileti e Ponzio nell'ossidazione dei chetoni [1].

Metiletilcarbinolo.

Ho preparato il metiletilcarbinolo (alcool butilico secondario $CH_3.CHOH.CH_2.CH_3$), occorrente per le mie esperienze, seguendo il metodo di Wagner [2] cioè facendo agire l'acetaldeide sullo zincoetilè e decomponendo poi con acqua il composto d' addizione. L'alcool, ottenuto mediante distillazione col vapore, bolliva (dopo disseccamento su carbonato potassico fuso) a $98^0 - 99^0$; trattato con acido nitrico fornì *diacetile* $CH_3.CO.CO.CH_3$ e *dinitroetano* $CH_3.CH(N_2O_4)$ i quali si isolarono, il primo come diossima, il secondo come sale potassico.

Da 20 gr. di metiletilcarbinolo si ebbero in tal modo gr. 2 di diacetildiossima $CH_3.C(NOH).C(NOH).CH_3$ fusibile, dopo cristallizzazione dall'alcool acquoso, a 234^0 con parziale sublimazione, e gr. 0,1 di dinitroetanpotassio $CH_3.CK(N_2O_4)$ riconosciuto per la sua proprietà di colorarsi in rosso per azione della luce.

Gr. 0,1265 di sostanza, p. f. 234^0, fornirono cc. 25,7 di azoto ($H_0 = 748,4$, $t = 9^0$), ossia gr. 0,030560.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_4H_8N_2O_4$
Azoto	24,16	24,13

(1) Gazz. Chimic. **25**, I, 287 (1895).

(2) Annalen **181**, 261 (1876).

Dietilcarbinolo.

Il dietilcarbinolo (alcool amilico secondario $CH_3.CH_2.CHOH.CH_2.CH_3$) era già stato ottenuto da Saytzew e Wagner [1] trattando il formiato d'etile con ioduro d'etile e zinco; io l'ho preparato, molto più comodamente, riducendo il dietilchetone $(C_2H_5)_2CO$ col metodo impiegato da Wislicenus [2] pel metil-β-butilchetone. A tale scopo ho sciolto il chetone in cinque volumi di etere galleggiante sopra uno strato d'acqua e l'ho trattato colla quantità teorica di sodio impedendo ogni aumento di temperatura, onde evitare la formazione del pinacone. Dopo aver seccata la soluzione eterea su solfato sodico anidro, svaporai il solvente ed ottenni così il dietilcarbinolo bollente a 113 - 14°.

Trattato con acido nitrico fornì *acetilpropionile* $CH_3.CO.CO.CH_2.CH_3$ e *dinitroetano* $CH_3CH(N_2O_4)$ che isolai, come nel caso precedente, allo stato di diossima e di sale potassico.

Da gr. 20 di dietilcarbinolo ottenni gr. 2 di acetilpropionildiossima $CH_3.C(NOH).C(NOH).CH_2.CH_3$, la quale dopo cristallizzazione dell'alcool acquoso fondeva a 172-73°, e gr. 0,2 di dinitroetanpotassio $CH_3.CK(N_2O_4)$ che fu riconosciuto pel suo comportamento alla luce.

Gr. 0,1225 di sostanza, p. f. 172-73°, fornirono cc. 22,2 di azoto ($H_0 = 746,9$, $t = 9°$), essia gr. 0,026345.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_5H_{10}N_2O_2$
Azoto	21,50	21,53

Metilbutilcarbinolo.

Il metilbutilcarbinolo (alcool essilico secondario $CH_3.CHOH.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$) era già stato preparato da Wanklyn e Erlenmeyer [3] sia agitando l'essilene con acido solforico, che trattando il ioduro di essile secondario con ossido d'argento, e da Lieben [4]

(1) Annalen **175**, 351 (1875).
(2) id. **219**, 309 (1883).
(3) Journ. chem. Soc. **16**, 230 (1863).
(4) Annalen **178**, 22 (1875).

dal dicloroetere e zincoetile. Io l'ho facilmente ottenuto riducendo il metilbutilchetone $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$ con sodio secondo il metodo di Wislicenus, citato poc'anzi, e bolliva a 139°,5 alla pressione, ridotta a 0°, di 745 mm.

Gr. 0,1576 di sostanza fornirono gr. 0,1956 di acqua e gr. 0,4063 di anidride carbonica.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_6H_{14}O$
Idrogeno	13,79	13,72
Carbonio	70,31	70,58

Con acido nitrico fornì *acetilbutirile* $CH_3.CO.CO.CH_2.CH_2.CH_3$ e *dinitrobutano* $CH_3.CH_2.CH_2.CH(N_2O_4)$ che furono, come al solito, isolati trasformandoli rispettivamente in diossima e in sale potassico.

Da 20 gr. di metilbutilcarbinolo si ebbero così gr. 2,5 di acetilbutirildiossima $CH_3.C(NOH).C(NOH).CH_2.CH_2.CH_3$ che cristallizzata dall'alcool si fondeva a 170°-71, e gr. 0,8 di dinitrobutanpotassio $CH_3.CH_2.CK(N_2O_4)$ che cristallizzato dallo stesso solvente si presentò in laminette gialle splendenti.

Gr. 0,1738 di sostanza, p. f. 170°-71°, fornirono cc. 27,9 di azoto ($H_0 = 749,2$, $t = 6^0$), ossia gr. 0,033616.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_6H_{12}N_2O_2$
Azoto	19,34	19,44

Gr. 0,2616 di sale potassico fornirono gr. 0,1220 di solfato potassico.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_6H_7KN_2O_4$
Potassico	20,90	20,96

Metilessilcarbinolo.

Il metilessilcarbinolo (alcool ottilico secondario $CH_3 . CHOH . (CH_2)_5 . CH_3$) l'ho preparato dall'olio di ricino secondo il metodo di Freund e Schönfeld [1] cioè mediante trattamento con idrato potassico. Bolliva a 176°-77° e per azione dell'acido nitrico fornì *acetilcaproile* $CH_3.CO.CO.(CH_2)_4.CH_3$ e dinitroesano $CH_3.(CH_2)_4.CH(N_2O_4)$ i quali furono, cume nei casi precedenti, trasformati nella diossima e nel sale potassico corrispondenti.

Da gr. 20, di metilessilcarbinolo si ebbero così gr. 2 di acetilcaproildiossima $CH_3 . C(NOH).C(NOH).(CH_2)_4 . CH_3$, che cristallizzata dall'alcool acquoso si fondeva a 170°-71°, e gr. 1 di dinitroesanpotassio $CH_3.(CH_2)_4 . CK(N_2O_4)$ che si presentò, dopo cristallizzazione dall'alcool, in laminette gialle, splendenti.

Gr. 0, 1875 di sostanza, p. f. 170°-71° fornirono cc. 25, 8 di azoto ($H_0 = 752,5$, $t = 9°$), ossia gr. 0,030848.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_8H_{16}N_2O_2$
Azoto	16,45	16,27

Gr. 0,2770 di sale potassico fornirono gr. 0,1120 di solfato potassico.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_6H_{11}KN_2O_6$
Potassio	18,12	18,22

Torino — Istituto Chimico della R. Università — Gennaio 1901.

---

[1] Berichte **24**, 3350 (1891).

Esperienze crioscopiche con Joduro di Metilene;

nota di F. GARELLI e V. BASSANI.

(*Giunta l' 8 febbraro 1901*)

Il Joduro di Metilene ci sembrò meritare lo studio come solvente crioscopico per diverse ragioni.

Esso è di costituzione semplicissima, ha una temperatura di fusione di pochi gradi superiore allo zero, uua densità rilevante ed un potere solvente fortissimo rispetto ai corpi organici ed abbastanza rilevante per alcuni metalloidi e sali inorganici.

Il Retgers [1] di fatto sciolse in questo corpo alcuni elementi ed ioduri metallici al fine di studiare alcune proprietà fisiche delle soluzioni risultanti.

Il Joduro di Metilene impiegato in queste ricerche proveniva dalla fabbrica Kahlbaum. — Era leggermente colorato in rosso; per purificarlo convenientemente fu trattato con potassa caustica fusa purissima e quindi distillato eoa ogni cura, ottenendolo così perfettamente limpido ed incoloro.

Riscontrammo il suo punto di fusione a 4°.

Per le determinazioni con questo solvente adoperammo il solito apparecchio del Beckmann con termometro a scala arbitraria diviso in centesimi di grado; però alterandosi il solvente alla luce, trovammo conveniente sostituire alle usuali provette crioscopiche delle provette di vetro rosso.

Le prime esperienze ci dimostrarono subito che il Joduro di Metilene offriva grandissime difficoltà alla determinazione esatta del suo punto di congelamento.

È noto che le differenti sostanze si comportano in modo affatto diverso nel congelare: talune presentano nettamente il passaggio dallo stato liquido allo stato solido, altre invece subiscono lentamente il cambiamento di stato: quando si separano i primi cristalli, i quali tendono a ridisciogliersi nel solvente rimasto liquido benchè sia molto sovraraffreddato e talvolta spariscono di nuovo coll'agitazione.

[1] Zeitschrift für Anorganische Chemie, t. II, pag. 252.

Per tali corpi, com'è naturale, la colonna termometrica invece di salire rapidamente, portandosi d'un tratto al vero punto di congelamento, ha movimento lento, incerto e si accosta spesso in un punto, piuttosto che in un altro a seconda delle condizioni nelle quali si compie il congelamento.

Non è la prima volta che corpi dotati di simili proprietà furono incontrati dagli sperimentatori, che si occuparono di ricerche crioscopiche.

Di fatto il *Benzofenone*, l'*Acetofenone*, e l'*Acido Solforico monoidrato*, come risulta da esperienze di Ejckmann (1), di Garelli (2), e di Lespieau (3) presentano già qualche difficoltà nel loro impiego come solventi crioscopici.

A questa categoria di solventi è pure da ascriversi il Veratrolo studiato da Paternò (4).

Nei casi seguenti poi le difficoltà incontrate nelle determinazioni dei punti di congelamento furono tanto grandi da rendere impossibile il proseguimento delle esperienze crioscopiche. — Ciò avvenne di fatto per la Benzilidenanilina (Bruni e Gorni) (5), il Mentolo (Garelli e Calzolari) (6), la Benzilanilina (Garelli e Calzolari) (7), la Metanitrobenzaldeide (Bruni) (8).

Qualcosa di simile si verifica per il Joduro di Metilene.

Esso di fatto cristallizza con una lentezza straordinaria, la colonna termometrica sale quindi lentamente sempre più approssimandosi alla sua temperatura di congelamento e solo con enorme difficoltà e con molte precauzioni si possono ottenere di quando in quando letture coincidenti.

L'agitazione talvolta appare utile, tal altra non fa che provocare la nuova fusione dei cristalli già formati, onde il termometro, che prima risaliva, comincia a ridiscendere.

Le esperienze crioscopiche in queste circostanze richiedono una grande costanza e delle cure speciali.

(1) Zeitschrift für Phis. Chemie, IV, 504.
(2) Gazz. chim. it., 1894, II, 245.
(3) Zeischrift für Phis. Chemie, XIII, 450.
(4) Gazz. chim. it., 1896, II, 14.
(5) Gazz. chim. it., 1900, II, 127.
(6) Rend. R. Accademia dei Lincei, 1899, I sem., 579.
(7) " " " " " "
(8) " " " 1900, II sem., 151.

Le letture, che abbiamo fatto anche col solo solvente, oscillavano tutte intorno a due punti diversi fra loro di quattro decimi di grado circa.

Era come se il solvente possedesse due differenti temperature di congelamento: la più alta era la più difficile ad ottenersi, l'altra invece si aveva quasi sempre con sufficiente costanza per eseguire le determinazioni e a queste differenti temperature sembravano corrispondere due forme cristalline microscopicamente diverse.

Tutte queste difficoltà però furono superate dopo che molte prove ci ebbero resi familiari con l'uso di questo solvente.

Abbiamo eseguite determinazioni crioscopiche colle seguenti sostanze:

Bromuro di Etilene, *Benzolo*, *Jodo*, (questi per determinare la pressione molecolare costante), *Solfo*, *Joduro Stannico*, *Triioduro d'Arsenico*, *Joduro Mercurico*, *Triioduro di Antimonio* — e ne tentammo pure, ma, come vedremo, con esito negativo con *Selenio*, *Cloruro* e *Bromuro di Metilene*. — E crediamo non inutile riportare qui i risultati:

Bromuro di Etilene ($C_2H_4Br = 188$).

Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente d'abbassamento	Costante
1,049	0,78	0,7481	140,7
2,223	1,69	0,7594	143,3
3,516	2,52	0,7082	135,—
4,330	3,02	0,6970	131,1
5,727	4,02	0,7028	132,2

Benzolo ($C_6H_6 = 78$)

1,05	1,92	0,1823	142,2
2,125	3,77	0,1774	138,4
3,291	5,22	0,1586	123,7
4,773	6,82	0,1429	110,5

Jodo ($J_2 = 254$).

Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente d'abbassamento	Costante
0,5754	0,34	0,5909	150,1
1,985	1,02	0,5140	130,5
2,89	1,67	0,577	146,2
4,02	2,32	0,577	146,6
4,976	2,80	0,5627	142,1
6,45	3,67	0,569	144,5

Di tutte queste sostanze era prevedibile il comportamento normale e con esse infatti intendevamo specialmente stabilire il valore della depressione molecolare costante dell'Joduro di Metilene.

Osservando in ispecie le prime concentrazioni nelle determinazioni eseguite, la costante appare assai prossima a 140 in cifra tonda e questo fu appunto il valore da noi adottato per determinare i pesi molecolari nelle determinazioni successive.

Potrebbesi trovare strano il notevole abbassamento della costante con Benzolo, ma questo fatto, che molte altre volte con altri corpi pure si verifica, è qui seuza dubbio in relazione colla circostanza che la soluzione per successive aggiunte di Benzolo altera di parecchio la sua densità, dato il forte divario di peso specifico fra il corpo sciolto ed il solvente.

Come dicemmo adunque abbiamo adottato il numero *140* come valore per la costante. — Questo dato va inteso con una approssimazione assai larga, date le già descritte difficoltà incontrate nelle letture ed il divario notevole, che si trova fra i valori della costante calcolati a diverse concentrazioni.

In questo caso la conoscenza del calore latente di fusione ci avrebbe tolto dall'incertezza, ma questo dato manca ancora nella letteratura scientifica.

Se si vuole applicare la regola empirica di Raoult, la quale, com'è noto, solo in certi casi fornisce risultati concordanti colla teoria, si otterrebbe come costante:

$$268 \times 0,62 = 166,6$$

Ecco ora i risultati ottenuti dallo altre determinazioni:

Solfo ($S_8 = 256,5$).

Concentrazione	Abbassamento	Coefficiente d'abbassamento	Peso Molecolare	Costante
0,6577	0,385	0,5854	236,1	149,9
1,313	0,75	0,5712	246,1	145,9
1,957	1,11	0,5672	240,4	145,2
2,895	1,58	0,5458	256,5	139,7
3,739	2,09	0,5590	250,5	143,1

La media dei pesi molecolari è, come si vede, prossima a *256*, si conferma cioè, che la molecola del Solfo in soluzione è $= S_8$.

Eguale risultato si ebbe per il Solfo in soluzionè di Benzolo, Naftalina, Solfuro di Carbonio ed altri solventi.

Joduro Stannico ($SnI_4 = 625,5$).

0,9404	0,22	0,2339	598,5	146,4
1,96	0,47	0,2398	583,8	150,1
3,197	0,74	0,2315	604,8	144,9
4,474	1,03	0,2297	608,1	143,8
5,738	1,33	0,2318	604,0	145,1
6,967	1,59	0,2282	613,4	142,8

Triioduro di Arsenico ($AsI_3 = 454,6$).

0,9638	0,31	0,3216	442,4	146,2
1,975	0,65	0,3291	425,3	145,6
3,083	0,99	0,3211	435,9	146,8
3,793	1,25	0,3296	424,8	149,8

Il Triioduro di Arsenico (Kalbaum) fu prima cristallizzato dalla soluzione di Solfuro di Carbonio. — È solubilissimo in Joduro di Metilene, in cui dà una bella soluzione rosso violetta.

Joduro Mercurico ($HgI_2 = 454,12$).

0,3142	0,10	0,3183	439,9	144,5
0,8815	0,28	0,3177	440,8	144,2
1,541	0,48	0,3115	449,5	141,4

Non essendo questo composto troppo solubile in Joduro di Metilene non potemmo fare ulteriori concentrazioni.

Triioduro di Antimonio (SbI_3 = 499,22).

Concentrazione	Abbassamento	Coefficiente d'abbassamento	Peso Molecolare	Costante
0,3803	0,14	0,3682	380,3	183,8
0,8175	0,25	0,3058	457,8	153,2
1,87	0,37	0,3403	411,4	169,9

Come si vede per il Triioduro di Antimonio si ha una costante piuttosto elevata ed un corrispondente peso molecolare inferiore al teorico. Rinunciamo tuttavia a trarre delle conseguenze da così scarse determinazioni fors'anche inesatte perchè il Triioduro d'Antimonio, che possedevamo non era molto puro e ci riuscì impossibile purificarlo convenientemente.

Fra le sostanze inorganiche avremmo desiderato studiare sotto questo rispetto di Selenio, del quale il Beckmann soltanto potè eseguire determinazioni di peso molecolare a bassa concentrazione impiegando come solvente il Fosforo, ottenendo un risultato analogo a quello che si ottiene per lo Solfo.

Secondo Retgers quest'elemento si scioglierebbe in proporzioni abbastanza sensibili, ma noi non possiamo confermare quest'asserzione. Anche impiegando il Selenio amorfo, non riuscimmo ad avere, che delle soluzioni diluitissime le quali nelle determinazioni crioscopiche non fornirono risultati attendibili.

Considerando i concetti ed i dati sperimentali della teoria delle soluzioni solide e delle anomalie crioscopiche, che ne derivano, era facile prevedere, che si sarebbe osservato un comportamento anormale, studiando il caso delle soluzioni di Bromuro e di Cloruro di Metilene in Joduro di Metilene.

Di fatto Bruni [1] ha constatato formazione di soluzione solida

[1] Rend Accademia Linci, t. VII, 166, 1898.

ben evidente tra: Cloroformio, Bromoformio, Iodoformio, Cloruro di Etilene, Bromuro di Etilene, Joduro di Etilene e Cianuro di Etilene.

Disgraziatamente queste due sostanze, forse appunto per l'analogia di costituzione col solvente forniscono soluzioni il cui comportamento crioscopico non ci fu possibile studiare, giacchè il loro congelamento divenne sempre più difficile, incerto ed irregolare.

I numeri ricavati nei numerosi tentativi sono così discordi, che crediamo inutile pubblicarli.

Nelle determinazioni fin qui riportate, noi abbiamo sempre riferito le concentrazioni delle soluzioni a 100 parti in peso di solvente, essendo questo il metodo più comodo adottato da Raoult, Beckmann ed entrato nella pratica ordinaria.

È noto come le concentrazioni siauo state variamente riferite: ma Van't Hoff ha dimostrato essere preferibile teoricamente riferire le concentrazioni a volumi uguali di soluzione ed è noto che il più importante confronto fra i risultati, che si ottengono coi due metodi diversi di calcolo fu fatto da Beckmann ed in seguito da Magnanini a proposito del Pirrolo.

Specialmente nel nostro caso in cui il solvente e le soluzioni risultanti hanno densità molto forti il confronto risultava interessante e noi abbiamo creduto di effettuarlo per talune delle più importanti soluzioni studiate.

Anche noi per mancanza di materiale non abbiamo potuto determinare la densità delle soluzioni ad ogni singola concentrazione e ci limitammo, come già Beckmann e Magnanini, a trovare per ogni sostanza sciolta la densità della soluzione più concentrata, e ciò mediante il picnometro, e calcolare in seguito in base alla densità del solvente, la densità di tutte le concentrazioni intermedie, ottenendo così valori, se non teoricamente esatti, almeno molto approssimati.

I risultati delle determinazioni di densità ed i calcoli sono esposti per confronto coi precedenti nella tavola che segue:

N. B. La densità dell'Joduro di Metilene è 3,327.

N.	Corpo Sciolto	Concentrazione per 100 gr. di solvente	Abbassamento termometrico	Coefficiente di Abbassamento	Peso Molecolar (costante = 1
	Jodo				
1	(P. M. = 254	0,5754	0,34	0,5909	236,8
2		1,985	1,02	0,5140	272,4
3		2,890	1,67	0,577	242,3
4		4,020	2,32	0,577	242,6
5		4,976	2,80	0,5627	248,8
6		6,450	3,67	0,5690	246,0
	Benzolo				
1	(P.M. = 78)	1,05	1,92	0,1823	76,56
2		2,125	3,77	0,1774	78,91
3		3,291	5,22	0,1586	88,27
4		4,773	6,82	0,1429	98,00
	Bromuro d' etilene				
1	(P. M. = 188)	1,049	0,785	0,7481	187,1
2		2,223	1,695	0,7594	183,6
3		3,516	2,525	0,7082	194,9
4		4,330	3,025	0,6970	200,4
5		5,727	4,025	0,7028	199,2
	Joduro stannico				
1	(P.M. = 625,5)	0,9404	0,22	0,2339	598,5
2		1,960	0,47	0,2398	583,8
3		3,197	0,74	0,2315	604,8
4		5,738	1,33	0,2318	604,0
5		6,967	1,59	0,2282	613,4
	Triioduro d'arsenico				
1	(P. M. = 454,6	0,9638	0,31	0,3216	442,4
2		1,975	0,65	0,3291	425,3
3		3,083	0,99	0,3211	435,9
4		3,793	1,25	0,3296	424,8

Costante	Densità della soluzione	Concentrazione per 100 cm.³	Coefficiente di abbassamento (p. 1 gr. in 100cm³)	Poso Molecolare costante = 140 Dens solvente	Costante riferita a 100 cm³ di solvente
150,1	3,3853	1,948	0,1745	241,1	44,33
130,5	3,451	6,849	0,1489	282,5	37,83
146,2	3,620	10,460	0,1596	263,6	40,55
146,6	3,7345	15,01	0,1545	272,3	39,25
142,9	3,8314	19,06	0,1469	286,5	37,31
144,5	3,9808	25,68	0,1429	294,4	36,30
142,2	3,2862	3,440	0,5565	75,795	43,405
138,4	3,2424	6,889	0,5752	76,900	42,660
123,7	3,196	10,520	0,4963	84,790	38,710
110,5	3,137	15,215	0,4482	93,880	34,96
140,7	3,3125	3,4750	0,2259	186,2	42,47
143,3	3,2963	7,327	0,2313	181,9	43,49
135,0	3,2785	11,530	0,2190	192,1	41,18
131,1	3,2672	14,150	0,2138	196,8	40,20
132,2	3,2480	18,60	0,2164	194,5	40,68
146,40	3,3241	3,126	0,7038	597,9	44,02
150,10	3,3419	6,554	0,7175	586,5	44,88
144,90	3,3513	10,710	0,6907	609,2	43,21
145,10	3,3706	19,34	0,6877	611,9	43,013
142,85	3,3800	23,55	0,6752	623,2	42,232
146,2	3,3360	3,291	0,9420	446,7	42,825
149,6	3,3467	6,6095	0,9834	427,9	44,710
146,0	3,3578	10,352	0,9563	440,03	43,47
149,8	3,3649	12,775	0,9793	429,7	44,52

L'importanza del modo diverso di calcolare le concentrazioni circa l'andamento crioscopico, risulta evidente specialmente dalle soluzioni di Benzolo in Joduro di Metilene. Per questo fatto si notava un rapido e forte abbassamento nel valore della costante, ciò che poteva a prima vista far supporre qualche anomalia dipendente da associazioni molecolari. -- Invece si vede che, mentre il peso molecolare del Benzolo coll'uguale metodo di calcolo passa da 76 a 98, mentre la concentrazione non sale che da 1 al 4,7 $^0/_0$, col secondo metodo il peso molecolare va da 75 a 93 ma la concentrazione riferita a 100 cm.^{3} passa dal 3 al 15 $^0/_0$.

A concentrazione così elevata non è da stupirsi che il peso molecolare sia sensibilmente superiore al teorico, giacchè quasi tutte le soluzioni alla concentrazione del 15 $^0/_0$ si allontanano molto dalle leggi delle soluzioni diluite e forniscono abbassamenti del punto di congelamento molto diversi dai teorici.

Nei casi simili all'Joduro di Metilene adunque si rende palese la necessità di calcolare le concentrazioni nel modo richiesto dalla teoria di Van't Hoff.

Laboratorio di Chimica della R. Università di Ferrara.

Contributo all'analisi tecnica e dolcificazione delle acque per l'alimentazione delle caldaje;

nota di G. GIORGIS e G. FELICIANI.

Risposta alle osservazioni del prof. G. GIANOLI.

(*Giunta il 1° gennajo 1901*).

Una nostra nota (1) diede occasione ad una comunicazione del Prof. Giuseppe Gianoli, alla Società Chimica di Milano nella seduta 20 Maggio 1899 (2).

Non abbiamo allora creduto di rispondere ai diversi appunti che

(1) Contributo all'analisi tecnica e dolcificazione dolle acque per alimentazione delle caldaie — Gazz. Chim. Ital., ann. 29, 1899, pag. 152.

(2) L'industria 1899, voi. XIII, pag. 346-348.

in essa ci venivano rivolti, perchè l'unico di essi che a parer nostro avesse un certo peso, era più che altro un giudizio affatto personale del conferenziere, sulla praticità ed attendibilità, del secondo dei metodi da noi proposti per la determinazione della durezza delle acque, in confronto col metodo idrotimetrico.

Il Prof. Gianoli diceva difatti " pur ammettendo che questi saggi " diano risultati assai più precisi che si hanno col metodo di Bou- " tron e Boudet, quando si tratta di acque molto crude, credo " tuttavia che coloro che sono incaricati del controllo delle acque " e del regime degli apparecchi di depurazione, raramente, po- " tranno approfittarne.

" Innanzitutto perchè trattasi di operazioni analitiche assai più " delicate di un semplice assaggio idrotimetrico, *per modo che ri-* " *chiedono l'opera di un chimico ed il procedimento non è altrettanto* " *spedito* (1) ".

Ora noi eravamo persuasi che una risposta alla sua asserzione, risolvendosi più che altro in un'affermazione del contrario da parte nostra, quand'anche appoggiata da nuove prove sperimentali avrebbe difficilmente persuaso il nostro contradittore.

Però in uno degli ultimi numeri delle Stazioni Sperimentali Agrarie il dottor Achille Carnevali (2) dell'Istituto d'Igiene dell'Università di Roma ha pubblicato uno studio su questo argomento e le conclusioni a cui arriva sono le seguenti:

" 1.° Che il metodo Giorgis-Feliciani per la determinazione della " durezza delle acque potabili è superiore ai vecchi metodi idroti- " metrici per precisione, ed è uguale per brevità di procedimento.

" 2.° Che il metodo Giorgis-Feliciani comporta meno eccezioni " dei metodi idrotimetrici, tanto che con esso si possono determi- " nare nelle acque, colla stessa esatezza di risultato sali di calcio " e sali di magnesio, poche o molte sostanze terrose.

(1) Non riusciamo a capire come mentre egli si esprime in questo modo, circa un metodo per la cui esecuzione pratica non si tratta dopo tutto, che di una determinazione alcalimetrica; non trovi poi la stessa difficoltà a proposito del metodo di Pettenkoffer per la determinazione dell'acido carbonico libero e semicombinato, che egli dice *rapido* in questa comunicazione e *di facile esecuzione*, in un'altra. (L'Industia 1895, Voi. IX, n. 51, p. 802).

(2) Sul metodo migliore per determinare la durezza totale e permanente delle acque per il Dott. Achille Carnevali. — Le Stazioni Sperimontali Agrarie Italiane, Voi. XXXIII, Fascicolo IV, pag. 365.

" 3.° Che per avere risultati esatti nella determinazione della " durezza permanente si deve bollire l'acqua lentamente per tre " ore consecutive, e si deve adoperare il metodo Giorgis-Feliciani " perchè coi metodi idrotimetrici si hanno risultati sempre supe- " riori alle quantità reali. „

Conclusioni come si vede affatto contrarie a quelle del Prof. Gianoli sopratutto per quello che si riguarda alla speditezza e facilità del procedimento, e noi abbiamo voluto richiamare su di esse l'attenzione di coloro che avessero avuto cognizione della comunicazione del Prof. Gianoli, tantopiù che esse sono il risultato di un lavoro sperimentale.

E poichè siamo in argomento ci si permetta anche qualche parola sugli altri appunti che ci furono rivolti allora.

Anzitutto a proposito del primo dei due metodi da noi proposti per la determinazione della durezza il Prof. Gianoli soggiungeva:

" Essi acidificano l'acqua da analizzare con acido acetico, fanno " bollire per eliminare l'acido carbonico, poi neutralizzano in gran " parte l'eccesso d'acido con soda caustica, e precipitano la calce " e la magnesia mediante aggiunta di un volume determinato, di " una soluzione di fosfato sodico, operando all'ebollizione e con ag- " giunta di seda caustica a goccie a goccie fino all'apparizione " della tinta violacea della fenolftaleina. Con una soluzione pure " titolata di uranio determinano l'eccesso di fosfato sodico, e dal " risultato ottenuto, calcolano la quantità delle basi terrose, o me- " glio la basicità complessiva della miscela di calce e magnesia " *ammettendo che si tratti di fosfati neutri.*

" Le prove di controllo eseguite con soluzioni contenenti quan- " tità conosciute di cloruro di calcio e di magnesio, concordano " abbastanza bene colle proporzioni dedotte col calcolo, *ma non* " *avendo gli autori fatto l'esame analitico del precipitato non è escluso* " *il dubbio che sia ognora privo di fosfati bibasici oppure di ma-* " *gnesia libera.* „

Noi ci spieghiamo fino ad un certo punto il dubbio del Prof. Gianoli concernente la possibile presenza di fosfati acidi a motivo che il fosfato di sodio ordinario ha reazione debolmente alcalina per cui si può e si ha difatti l'indicazione dell'alcalinità, quando non ancora tutto l'acido è completamente saturato dall'idrato di sodio.

La tinta della fenolftaleina è però in tal caso molto debole e va indebolendosi semprepiù se si fa bollire, fino talvolta anche a scomparire. Se si continua però ad aggiungere idrato sodico a goccia a goccia si arriva ad uu punto in cui la tinta della fenolftaleina diventa ben netta ed allora non si indebolisce più per quanto si faccia bollire.

Noi ci eravamo accorti che arrestandoci al primo punto non si aveva la precipitazione totale della calce e della magnesia; che si aveva solamente nel secondo caso ed è perciò che avevamo nella nostra nota insistito in tal senso colle parole *aggiungendo dell'idrato sodico a goccia, a goccia finchè appaia* NETTAMENTE *la colorazione violacea della fenolftaleina.*

Dobbiamo poi francamente dichiarare che non avevamo affatto pensato alla possibile formazione di fosfati acidi, inquantochè sapevamo che quando si tratta una soluzione neutra di sali di calcio e di magnesio con fosfato di sodio ordinario, avendo cura di portare il liquido all'ebollizione precipitano i fosfati neutri benchè il liquido in cui nuota il precipitato abbia reazione acida (1).

In seguito all'osservazione del Prof. Gianoli abbiamo voluto decidere sperimentalmente la cosa e ci pare di poter affermare che si ha la precipitazione della calce e della magnesia a fosfato neutro, non solo nel caso in cui si è aggiunto tanto idrato sodico da avere la tinta *netta* della fenolftaleina, come noi abbiamo indicato nella nostra nota; ma anche quando invece ci arrestiamo appena questa tinta compare leggierissima.

È vero, come abbiamo notato sopra, che allora la precipitazione non è totale; ma la parte precipitata è formata da fosfati neutri (2).

(1) H. Rose, Traité de Chimie analytique, I Analyse qualitative pag. 22, 32, 37, 38. Paris, Masson, 1859.

(2) Sarebbe stata nostra intenzione di raccogliere il precipitato e poi dosarvi la calce, la magnesia e l'acido fosforico e vedere quindi se erano nelle proporzioni volute per fosfati neutri; questa sarebbe stata la prova più diretta ed esauriente; però abbiamo dovuto rinunciarvi, poichè non potevamo fare il lavaggio del precipitato per eliminare l'eccesso di fosfato sodico con aequa distillata, nella quale i fosfati anche neutri di calcio e di magnesio sono leggermente solubili, nè tanto meno, dato lo scopo che ci eravamo prefissi, potevamo farlo con liquido ammoniacale.

Abbiamo perciò dovuto accontentarci di partire da quantità note di sali di calcio, di magnesio e di fosfato sodico e poi dosare l'eccesso di acido fosforico in una parte aliquota.

Come già abbiamo sopra accennato oltro al cercare la composizione del precipitato, quando

Se però si poteva fino ad un certo punto per le ragioni suesposte dubitare della presenza di fosfati acidi nel precipitato, non possiamo dire la stessa cosa per la magnesia allo stato di idrato, bastando riflettere che noi versavamo il fosfato sodico mentre la soluzione era nettamente acida, per cui man mano che essa tendeva a diventare alcalina la magnesia si trovava sempre in presenza di un eccesso di acido fosforico.

Un altro appunto rivoltoci è di natura tecnica e si è quello di non aver noi tenuto conto nello stabilire la quantità dei reattivi

si arriva alla tinta *netta* della fenolftaleina abbiamo voluto farlo anche arrestandoci, quando questa tinta compariva appena, ed in questo caso non avendosi la precipitazione completa della calce e della magnesia, queste venivano prima da noi dosate seguendo il processo descritto da Fresenius nel suo trattato di Analisi Chimica § 154, C. J.; e si dosava poi in seguito l'acido fosforico restante a pirofosfato. Diremo subito che in tal liquido la calce o non vi venne riscontrata o lo fu in traccio indosabili.

Caso I. — Tinta NETTA *della fenolftaleina.*

1° *Miscuglio* — Soluz. Cloruro di calcio c. c. 100 corrispondenti a gr. 0,2198 di CaO e gr. 0,18578 di Ph^2O^5.
Soluz. Cloruro di magnesio c. c. 100 corrispondenti a gr. 0,0579 di MgO e gr. 0,068515 di Ph^2O^5.

Il miscuglio veniva trattato con soluzione di fosfato sodico c. c. 200 corrispondenti a gr. 0,51094 di Ph^2O^5 e dopo precipitazione a mezzo di idrato sodico, veniva portato a volume noto e si dosava l'acido fosforico in eccesso in una parte aliquota.

Ph^2O^5 in eccesso *calcolato* per fosfati neutri di calcio e di magnesio *trovato*.

0,2566 0,2548

2° *Miscuglio* — Soluz. Cloruro di calcio c. c. 50 corrispondenti a gr. 0,2718 di CaO e gr. 0,22970 di Ph^2O^5.
Soluz. Cloruro di magnesio c. c. 50 corrispondenti a gr 0,10003 di CaO e gr. 0,11837 di Ph^2O^5.
Soluz. Fosfato sodico c. c. 200 corrispondenti a gr. 0,51094 di Ph^2O^5.

Ph^2O^5 in eccesso *calcolato* ecc. ecc. . . . . *trovato*

0,16287 0,16875

Caso II. — Tinta leggiera della fenolftaleina.

1° *Miscuglio* — Soluz. Cloruro di calcio c. c. 100 corrispondenti a gr 0,2198 di CaO.
Soluz. Cloruro di magnesio c. c. 100 corrispondenti a gr. 0,0579 di MgO.

Il miscuglio veniva trattato con soluz. Fosfato sodico c. c. 200 corrispondenti a gram-

occorrenti per la dolcificazione delle acque dell'acido carbonico libero contenuto in esse.

Noi non siamo punto contrari a riconoscere in certi casi l'importanza dell'acido carbonico libero, nè lo creda il Prof. Gianoli, ignoravamo le opinioni in proposito del Prof. Bunte e le discussioni degli ingegneri delle associazioni tedesche fra gli utenti delle caldaje a vapore al Congresso di Dresda del 1897 e della Commissione Internazionale a Zurigo, che egli cita, e se egli avesse a sua volta tenuto conto dell'osservazione da noi segnalata che si legge a pag. 35 della traduzione del lavoro del Wehrenfennig (1)

mi 0,51094 di Ph^2O^5 e dopo precipitazione a mezzo di idrato sodico, veniva portato a volume noto e si dosava la calce, la magnesia e poscia l'acido fosforico restante.

CaO non venne riscontrata.

MgO da detrarsi dalla totale gr. 0, 01009 corrispondenti allo stato di Pirofosfato di magnesio a . . . . . gr. 0, 01791 di Ph^2O^5

Ph^2O^5 restante . . . . . „ 0, 24638

Ph^2O^5 in eccesso *calcolato* ecc. 0, 26859 *trovato* 0, 26420

2° *Miscuglio* — Soluz. Cloruro di calcio c. c. 50 corrispondenti a gr. 0,2718 di CaO.
Soluz. Cloruro di magnesio c. c. 50 corrispondenti a gr. 0, 10003 di MgO.

Il miscuglio veniva trattato con soluzione di fosfato sodico c. c. 200 corrispondenti a gr. 0, 51094 di Ph^2O^5 dopo precipitazione a mezzo di idrato sodico ecc.

CaO tracce indosabili.

MgO da detrarsi dalla totale gr. 0, 01303 corrispondenti allo stato di Pirofosfato di magnesio a . . . . . gr. 0, 02313

Ph^2O^5 restante . . . . . „ 0, 15959

Ph^2O^5 in eccesso *calcolato* ecc. 0, 17839 *trovato* 0, 18272

Dietro questi risultati abbiamo creduto di poter trarre le conclusioni soprariferite le quali crediamo tantopiù attendibili nel caso delle acque, data la piccola quantità di calce e magnesia, in paragone di quelle su cui noi abbiamo operato.

(1) Sul metodo di Wehrenfennig per correggere le acque usate nelle caldaje a vapore per il Dott. Felice Garelli — Bologna 1896.

L'osservazione citata è la seguente: " Il Wehrenfennig non fa rilevare due fatti che possono rendere erronei il metodo d'analisi che egli ha proposto e per conseguenza il calcolo delle sostanze da aggiungersi all'acqua per correggerla. Pressochè tutte le acque naturali contengono dell'acido carbonico non combinato ossia semplicemente disciolto. Questo gaz, che non viene determinato nell'analisi, si combina con una porzione della calca e della soda caustica che sarebbe destinata soltanto a precipitare i carbonati terrosi, e perciò l'eliminazione di questi non è completa.

" La proporzione dell'acido carbonico è molto diversa. Secondo accreditate analisi l'ac-

fatta dal Prof. Garelli, avrebbe potuto vedere, che se noi non eravamo d'accordo con loro circa l'importanza da assegnarsi all'acido carbonico libero *nella pluralità dei casi;* eravamo però al giorno dell'argomento, ciò che è un po' diverso da quanto a parer nostro potrebbe credere chi legge la comunicazione del Prof. Gianoli (1).

E veniamo infine all'ultimo degli appunti al più grave, poichè si rivolse in una taccia di ignoranza, oppure di plagio.

E ciò a proposito di avere noi, in considerazione della poca praticità dell'idrato sodico, come uno dei reattivi per la dolcificazione,

"qua dol Reno a Strasburgo ne conterrebbe 7,6 c. c. per litro, cioè quasi 14 milligrammi; "quella della Senna sopra Parigi 16,2 c. c.; quella del Tamigi a Grenwich 71 c. c. e "quella di un pozzo artesiano di Russal-Square 82 c. c. *Simili proporzioni di acido car-* "*bonico non si possono trascurare senza incorrere in errori notevoli.*

" Però comunemente l'acido carbonico contenuto nelle acque di alimentazione delle caldaie non supera i 4 o 5 milligrammi per litro e questa quantità è trascurabile.

(1) Volendo tener conto anche deli'acido carbonico libero, la composizione di un'acqua si può allora rappresentare così

$$z\text{ gr. }\begin{matrix}CaSO^4\\ Ca(NO^3)^2\\ CaCl^2\end{matrix}+x\text{ gr. }CaH^2(CO^3)^2+y\text{ gr. }MgH^2(CO^3)^2+r\text{ gr. }\begin{matrix}MgSO^4\\ Mg(NO^3)^2\\ MgCl^2\end{matrix}+s\text{ gr. }\begin{matrix}NaHCO^3\\ KHCO^3\end{matrix}+t\text{ gr. }H^2CO^3$$

Allora chiamando α il carbonato di sodio β l'ossido di calcio da impiegarsi per la dolcificazione si avrà:

$$\alpha = z + r - \frac{s}{2} \qquad\qquad \beta = x + 2y + r + \frac{s}{2} + t$$

In questo caso però non basteranno più tre determinazioni; ma ne saranno necessarie quattro che potrebbero essere:

Acido carbonico combinato $a = x + y + \frac{s}{2}$

Calce totale. . . . . $b = z + x$

Durezza totale . . . . $c = z + x + y + r$

acido carbonico libero e semicombinato $d = x + y + \frac{s}{2} + t.$

dalle quali si deduce
$$\begin{cases} \alpha = z + r - \frac{s}{2} = c - a \\ \beta = x + 2y + r + \frac{s}{2} + t = d + c - b \end{cases}$$

Alla determinazione dell'acido carbonico libero e semicombinato potrebbe venir sostituita quella dell'acido carbonico totale $e = 2x + 2y + s + t$ ed esprimere quindi α e β in funzione di a . b . c . e ed allora si avrà

$$\alpha = z + r - \frac{s}{2} = c - a \qquad \text{e} \qquad \beta = x + 2y + r + \frac{s}{2} + t = (e - a) + (c - b)$$

proposto di sostituirlo con pesi equivalenti simultaneamente di carbonato di sodio e calce.

" Senza voler menomare, egli dice, il merito degli autori in ciò " che vi ha di buono negli studi da essi iniziati, non credo di " dover tacere che codesto metodo venne studiato e proposto per " lo stesso scopo da Francesco Schultze nel 1868 in un classico " suo lavoro sulle acque di Rostock e da parecchi anni figura in " molte pubblicazioni tecniche come il solo che abbia trovato appli- " cazione negli stabilimenti che dispongono degli apparecchi Gail- " let, Dervaux, Desrumaux e Howatson.

" L'impiego simultaneo della calce e della soda per raddolcire " le acque essendo da parecchio tempo attuato anche in parecchi " stabilimenti italiani, riesce strano come agli autori non ne sia " giunta alcuna notizia, ed è perciò a deplorare che la conferma " della efficacia di questo metodo giunga in ritardo di almeno " 30 anni ".

Questi benedetti 30 anni, forse facevano comodo al Prof. Gianoli per servire di pistolotto finale alla sua comunicazione; perchè in caso diverso egli avrebbe potuto risparmiarceli bastando perciò che egli non si fosse fermato alla parola *proporremmo* di cui noi ci siamo serviti e che forse interpretata letteralmente poteva prestarsi alle sue deduzioni, ma avesse invece meglio riflettuto allo scopo del nostro lavoro.

Noi difatti non ci eravamo punto prefisso di dare un nuovo metodo di dolcificazione; ma di fare uno studio critico di quello proposto dal Wehrenfennig e poichè egli basandosi sulle formole di Calman additava per ottenere la dolcificazione i tre reattivi:

Carbonato di sodio.
Soda caustica.
Calce caustica.

noi ritenendo per quanto si riguarda al secondo di essi che *si trattava di un prodotto di difficile conservazione perchè facilmente alterabile per azione dell'acido carbonico dell'aria; per cui l'impiego suo non è molto pratico potendo dar luogo a gravi errori; in ciò confortati dall'opinione di tutti i pratici e dall'osservazione che avevamo potuto fare che il suo uso era quasi totalmente bandito* e non potendo tuttavia senza di essa ottenere l'eliminazione totale della

magnesia; proponevamo di sostituirvi equivalenti di carbonato sodico e di calce simultaneamente, in altri termini proponevamo di preparare la soda occorrente col metodo che si trova in tutti i trattati di chimica generale.

Se dovessimo citare il Schultze il quale invece propone un vero e nuovo metodo di dolcificazione, lasciamo al giudizio, di chiunque voglia spassionatamente giudicare la cosa; come pure se valesse la pena di tacciarci di ignorare l' esistenza di un metodo che *da parecchi anni figura in molte pubblicazioni tecniche* come egli dice e d'uso più comune soggiungeremo noi, quali per non citarne altre quelle di Fischer, Delhotel, Guichard ecc. ecc.; (1); per cui se egli avesse potuto credere che noi ignorassimo l'esistenza del lavoro originale dello Schultze, non doveva supporre che noi non avessimo nemmeno avuta cognizione del principio di esso metodo per mezzo di una di quelle pubblicazioni, ed avutala era invero crederci troppo ingenui supporre che noi volessimo gabellarlo per cosa nuova e nostra, per essere tosto presi in fallo.

Concludendo al Prof. Gianoli è sfuggita la portata del nostro lavoro sopratutto per la parte che riguarda la dolcificazione delle acque.

A noi piacendo il metodo di Wehrenfennig, come quello che metteva sotto forma grafica, razionale e concreta la risoluzione del problema, rendendolo molto adatto a chi lo adottasse per l' insegnamento, abbiamo cercato di apportargli quelle modificazioni atte a renderlo più semplice e sopratutto più pratico.

Prima di finire vogliamo far osservare al Prof. Gianoli che se è vero quanto dietro le esperienze di Archbutt e Desley egli dice nella sua nota a pag. 347; è facile eliminare l' inconveniente che egli deplora, bastando ridurre a metà la calce che si impiega per l'eliminazione del bicarbonato di magnesio, però allora si cade nell'altro inconveniente segnalato dai lavori di Wehrenfennig, Berenger e Stingl e Cockeuhausen i quali provarono che per ottenere l' eliminazione completa del bicarbonato di magnesio bisogna iu-

(1) F. Fischer, Handbuch der chemischen Tecnologie, p. 356, Leipzig, 1893.

E. Delhotel, Traité de l' Epuration deseaux naturelles et industrielles, pag. 186. Paris 1893.

P. Guichard, L'eau daus l'industrie, p. 284. Paris 1894.

piegare una quantità di calce caustica, doppia di quella che basta a precipitare una quantità equivalente di bicarbonato di calcio.

Roma — Laboratorio di Chimica Applicata ai materiali da costruzione della R.ª Scuola per gl'Ingegneri.

Sulla reciproca influenza di due reazioni catalitiche nello stesso mezzo;

nota di ANGELO COPPADORO.

(*Giunta il 16 gennaio 1901*).

Le reazioni catalitiche, che avvengono in soluzione, sono state molto studiate come mezzo per determinare l'energia degli acidi che le provocano; ma è ancora ignoto o quasi il meccanismo, per il quale esse avvengono. Sia che si tratti della inversione del saccarosio o della scomposizione degli eteri o d'altro, il fenomeno si rappresenta con l'addizione di una molecola d'acqua alla sostanza che si trasforma, senza che apparisca quale sia la funzione degli idrogenioni dell'acido proporzionalmente ai quali il fenomeno stesso succede. L'ipotesi più semplice sarebbe questa, che avvenisse una vera addizione dell'acido o dei suoi idrogenioni, come fase intermedia della trasformazione finale; secondo alcuni invece si tenderebbe ad ammettere che, per quanto in piccolissima quantità, anche queste sostanze, che subiscono la catalisi, sieno scisse nei loro ioni (1).

Qualunque sia l'ipotesi che si faccia sull'intimo meccanismo di queste reazioni, non si può fare a meno di introdurvi il concetto di una specie di elettività nell'azione dell'acido sulla sostanza catalizzata. Questo criterio però sembrerebbe contraddetto dal fatto osservato da Spohr (2), e da E. Cohen (3) per l'inversione dello zucchero, e da Ostwald (4) per la catalisi dell'acetato di metile, che la quantità di zucchero o acetato presente nella soluzione acida

(1) Euler. Beiblätter zu den Ann. Phys. 1900, 6, p. 685.
(2) Journ. für pr. ch., 33, p. 265 (1886).
(3) Zeitschr. für phys. Ch., 28, p. 442 (1897).
(4) Journ. für pr. ch., 28, p. 449 (1883).

non modifica affatto la velocità della reazione, quando si tenga conto del volume da esso occupato.

In questa discordanza di apprezzamenti ho creduto utile eseguire una serie di esperienze per vedere se, compiendosi le due scissioni catalitiche contemporaneamente per opera dello stesso acido nello stesso mezzo, l'una avesse influenza sull'altra, mostrando così la preferenza dell'acido verso di essa.

Sperimentalmente credetti dover risolvere il problema nel modo seguente, confrontando cioè le velocità che si ottengono quando le due reazioni si compiono in presenza l'una dell'altra, con quelle ottenute per le due reazioni separate, per opera del medesimo acido alla stessa concentrazione. Per ciò misurai prima la inversione dello zucchero in una soluzione che non conteneva acetato di metile, e poi in una che ne conteneva; e analogamente la velocità di decomposizione dell'acetato, prima senza zucchero e poi con zucchero.

L'inversione fu misurata col metodo dell'analisi polarimetrica, per mezzo di un apparecchio di Landolt-Lippig, che dava il centesimo di grado, adoperando la luce di sodio. Per l'acetato di metile fu titolato l'acido acetico, messo in libertà, con acqua di barite $\frac{N}{20}$.

Nelle prime esperienze 10 cc. di HCl norm. furono mescolati con 10 cc. di soluzione di zucchero puro al 20 $^0/_0$ e diluiti con acqua distillata a 25 cc., per cui la concentrazione dell'HCl era $\frac{N}{2,5}$ e quella dello zucchero 8 $^0/_0$. Con questa soluzione fu riempito un tubo d'osservazione della lunghezza di 300 mm. fornito di manicotto nel quale scorreva dell'acqua a 25^0. Poi alle medesime quantità di HCl e di zucchero fu aggiunto 1 cc. di acetato di metile, portando la soluzione sempre a 25 cc. Per ogni osservazione veniva fatta una decina di letture per volta e di esse fu presa la media: la costante di velocità era calcolata colla solita formula $k = \frac{1}{t} \log \frac{\alpha_0 - A}{\alpha_n - A}$ in cui α_0 era l'angolo di rotazione al tempo $t = o$, α_n al tempo $t = n$ ed A al tempo $t = \infty$.

Nelle tabelle seguenti tanto il logaritmo che la costante furono moltiplicati per 10^4. Dei valori chiusi in parentesi non venne tenuto conto per la media delle costanti.

Tabella I.

Inversione con HCl $\frac{N}{2,5}$ senza acetato di metile.

t	α	$\log \frac{\alpha_o - A}{\alpha_n - A}$	$c\,a$
0	15,08	—	—
75	10,66	1095,2	(14,60)
170	4,95	3105,5	18,26
230	2,39	4436,2	19,28
290	0,41	5846,7	20,15
350	— 1,07	7314,7	20,89
410	— 1,91	8440,0	20,58
∞	— 4,75	—	—
			Media 19,83

Tabella II.

Inversione con HCl $\frac{N}{2,5}$ con acetato di metile.

0	15,08	—	—
115	8,28	1876,7	(16,32)
195	4,41	3473,3	18,34
245	2,66	4447,4	18,15
305	0,92	5696,8	18,67
365	— 0,66	7262,5	19,89
425	— 1,70	8723,8	20,52
485	— 2,45	9973,2	20,56
525	— 2,88	11350,6	21,62
∞	— 4,30	—	—
			Media 19,68

Per la misura della catalisi dell'acetato di metile furono dapprima mescolati 10 cc. di HCl norm. con 1 cc. di acetato di metile e 10 cc. di acqua; poi 10 cc. di HCl norm. con 1 cc. di acetato e 10 cc. di zucchero al 20 $^0/_0$. Ogni tanto veniva sottratto dalla soluzione, tenuta in termostato a 25^0, 1 cc., e titolato con acqua di barite $\frac{N}{20}$. In questo caso si usò per la costante la formula $k = \frac{1}{t} \log \frac{b}{b-x}$, in cui b è la quantità di etere totale e x quella decomposta nel tempo t.

Tabella III.

Catalisi dell'acetato di metile con HCl $\frac{N}{2,1}$ senza zucchero.

t	x	$\log \frac{b}{b-x}$	ca
75	1,50	843,2	(11,24)
110	2,75	1697,5	15,43
155	3,60	2392,2	15,43
195	4,60	3383,5	17,35
240	5,35	4311,1	17,09
280	5,55	4595,9	16,41
300	6,00	5314,7	17,71
330	6,05	5402,5	16,37
∞	8,50	—	—
			Media 16,54

Tabella IV.

Catalisi con HCl $\frac{N}{2,1}$ con zucchero.

t	x	$\log \frac{b}{b-x}$	ca
25	0,85	423,4	16,93
50	1,50	777,6	15,55
110	3,05	1760,9	16,01
155	3,95	2454,2	15,83
195	4,75	3179,7	16,30
240	5,50	3991,3	16,63
280	5,70	4236,0	15,13
300	6,20	4916,0	16,53
330	6,70	5722,5	17,35
∞	9,15	—	—
			Media 16,25

In conclusione abbiamo:

Inversione dello zucchero

con HCl $\frac{N}{2,5}$ cost. = 19,83
" " " + acetato di metile " = 19,68

Catalisi dell'acetato di metile.

con HCl $\frac{N}{2,1}$ cost. = 16,54
" " " + zucchero " = 16,25

I valori così ottenuti possono, salvo gli errori sperimentali, essere ritenuti a due a due fra loro eguali; quindi nessuna influenza avrebbe una reazione catalitica sopra un'altra dello stesso genere, almeno quando l'acido è in soluzione concentrata. Operai allora in

soluzioni più diluite rispetto all'acido, più concentrate rispetto allo zucchero: e siccome in queste condizioni la reazione sarebbe andata troppo lentamente a 25°, portai la temperatura a 40°.

Furono mescolati 10 cc. HCl $\frac{N}{5}$ con 10 cc. di soluzione di zucchero al 40 %; poi alle medesime quantità di acido e zucchero furono aggiunti dapprima 1 cc. e poi 2 cc. di acetato di metile, portando sempre il volume a 25 cc. con acqua. La concentrazione dell'acido era quindi $\frac{N}{12,5}$ e dello zucchero il 16 %.

Tabella V.

Inversione con HCl $\frac{N}{12,5}$.

t	*a*	log.	*c a*
0	10,27	—	—
45	4,73	2605	57,91
60	3,42	3544	59,06
80	1,89	4081	62,26
100	0,72	6530	65,30
120	— 0,13	8150	67,95
185	— 1,24	12027	65,01
200	— 1,37	12830	64,15
220	— 1,50	13816	62,80
∞	— 2,01	—	—
			Media 63,05

Tabella VI.

Inversione con HCl $\frac{N}{12,5}$ e *1 cc.* acetato di metile.

t	*α*	log.	*c a*
0	10,27	—	—
10	8,73	582	58,19
45	4,72	2612	58,04
100	1,26	5746	57,46
120	0,59	6742	56,18
150	— 0,36	8717	58,11
185	— 0,92	10764	58,18
∞	— 2,01	—	—
			Media 57,69

Tabella VII.

Inversione con HCl $\frac{N}{12,5}$ e *2 cc.* acetato di metile.

0	10,27	—	—
25	7,33	1188	47,54
45	5,54	2112	46,92
60	4,33	2871	47,85
80	2,96	3928	49,10
100	1,91	4959	49,59
120	0,99	6121	51,01
140	0,44	7000	50,00
150	— 0,22	7409	49,39
185	— 0,54	9219	49,83
200	— 0,83	10173	50,86
220	— 1,16	11598	52,72
240	— 1,35	12696	52,90
∞	— 2,01	—	—
			Media 49,81

In analoghe soluzioni, il cui volume era sempre portato a 25 cc., si misurò la catalisi di 1 cc. e di 2 cc. prima senza zucchero e poi con zucchero.

Tabella VIII.

Catalisi di *1 cc.* di acetato di metile con HCl $\frac{N}{12,5}$.

t	*x*	log.	*ca*
10	0,17	126,9	12,69
35	0,42	320,7	9,16
50	0,55	424,9	8,49
70	0,80	632,8	9,04
90	1,05	851,1	9,45
110	1,25	1034,0	9,40
255	2,25	2085,6	8,18
280	2,50	2393,7	8,54
310	2,70	2657,0	8,57
340	2,83	2837,1	8,35
375	3,10	3236,9	8,63
∞	5,90	—	—
			Media 9,13

Tabella IX.

Catalisi di *1 cc.* di acetato con HCl $\frac{N}{12,5}$ e con zucchero.

15	0,20	149,8	9,98
30	0,40	304,9	10,16
50	0,72	565,2	11,30
70	0,95	762,5	10,89
90	1,15	941,6	10,46
110	1,40	1176,4	10,09
255	2,60	2583,4	10,13
280	2,75	2725,3	9,73
310	2,95	3010,3	9,71
340	3,13	3283,7	9,65
370	3,40	3729,1	10,08
∞	5,90	—	—
			Media 10,25

Tabella X.

Catalisi di *2 cc.* di acetato di metile con HCl $\frac{N}{12,5}$.

t	*x*	log.	*c a*
45	0,97	379,2	(8,42)
60	1,30	516,2	(8,60)
80	1,80	732,3	9,15
215	4,55	2162,7	10,06
240	4,95	2416,4	10,08
270	5,30	2651,2	9,82
300	5,80	3010,3	10,03
330	6,20	3320,6	10,06
360	6,45	3526,5	9,97
400	6,90	3923,6	9,81
∞	11,60	—	—
			Media 9,85

Tabella XI.

Catalisi di *2 cc.* di acetato con HCl $\frac{N}{12,5}$ e con zucchero.

30	0,77	337,4	11,25
45	1,15	514,2	11,42
60	1,60	733,2	12,22
80	1,90	885,6	11,07
215	4,60	2569,6	11,95
240	4,90	2804,4	11,68
270	5,52	3334,1	12,36
300	5,80	3596,2	11,99
330	6,20	4000,5	12,12
360	6,40	4217,2	11,71
400	6,80	4687,7	11,72
∞	10,30	—	—
			Media 11,77

Tutte le precedenti esperienze furono ripetute per l'H_2SO_4 $\frac{N}{5}$.

Tabella XII.

Inversione dello zucchero con H_2SO_4 $\frac{N}{12,5}$.

t	α	log.	*c a*
0	10,07	—	—
10	9,18	325,6	32,56
30	7,24	933,4	31,11
60	5,35	2098,0	34,97
80	4,28	2757,0	34,46
100	3,39	3393,3	33,93
150	1,71	4929,2	32,86
180	0,98	5814,1	32,30
210	0,26	6909,4	32,90
240	— 0,12	7622,3	31,76
∞	— 2,25	—	—
			Media 32,98

Tabella XIII.

Inversione con H_2SO_4 $\frac{N}{12,5}$ + *1 cc.* di acetato di metile.

0	10,07	—	—
10	9,41	239,1	23,91
20	8,77	484,3	24,21
30	8,18	714,9	23,83
40	7,51	1011,6	25,29
60	6,71	1383,0	23,05
85	5,59	1962,9	23,09
100	5,00	2302,7	23,03
120	4,19	2817,3	23,47
150	3,20	3542,2	23,61
180	2,32	4307,0	23,92
210	1,65	4995,5	23,79
285	0,27	6892,1	24,18
∞	— 2,25	—	—
			Media 23,49

Tabella XIV.

Inversione con H_2SO_4 $\frac{N}{12,5}$ + *2 cc.* acetato di metile.

t	α	log.	*c a*
0	10,07	—	—
10	9,52	198,3	19,83
20	8,89	437,3	21,86
30	8,39	636,7	21,22
40	7,86	858,6	21,46
50	7,40	1060,8	21,21
60	7,03	1230,6	20,51
80	6,15	1663,3	20,79
100	5,38	2080,9	20,81
120	4,66	2511,3	20,93
140	4,14	2851,1	20,36
∞	— 2,25	—	—
			Media 20,90

Tabella XV.

Catalisi di *1 cc.* di acetato di metile con H_2SO_4 $\frac{N}{12,5}$.

t	*x*	log.	*c a*
15	0,12	88	5,85
50	0,37	276	5,53
70	0,60	457	6,53
200	1,35	1107	5,53
230	1,60	1347	5,85
270	1,80	1549	5,79
320	2,00	1761	5,50
370	2,45	2279	6,16
430	2,50	2341	5,44
480	2,80	2730	5,68
∞	6,00	—	—
			Media 5,78

Tabella XVI.

Catalisi di *1 cc.* di acetato con $H_2SO_4 \frac{N}{12,5}$ e zucchero.

t	*x*	log.	*c a*
15	0,12	97	6,47
30	0,25	205	6,82
50	0,35	289	5,79
70	0,53	446	6,37
200	1,35	1241	6,20
230	1,60	1516	6,59
270	1,75	1689	6,25
320	2,20	2256	7,05
370	2,27	2351	6,36
430	2,70	2986	6,94
480	2,75	3066	6,39
∞	5,43	—	—
		Media	6,47

Tabella XVII.

Catalisi di *2 cc.* di acetato con $H_2SO_4 \frac{N}{12,5}$.

15	0,35	134	(8,95)
30	0,55	213	7,04
70	1,20	478	6,84
90	1,53	620	6,89
110	1,75	717	6,52
245	3,50	1576	6,43
280	3,75	1714	6,12
320	4,20	1974	6,17
380	4,80	2346	6,17
440	5,30	2683	6,09
∞	11,50	—	—
		Media	6,47

Tabella XVIII.

Catalisi di *2 cc.* di acetato con H_2SO_4 $\frac{N}{12,5}$ e con zucchero.

t	*x*	log.	*c a*
30	0,60	253	(8,46)
70	1,30	570	8,14
90	1,53	679	7,54
245	3,55	1767	7,21
280	3,95	2032	7,25
320	4,45	2373	7,41
380	5,20	2941	7,74
440	5,45	3148	7,15
∞	10,57	—	—
			Media 7,49

Furono quindi rifatte le esperienze per l'HCl e H_2SO_4 $\frac{N}{10}$, la cui concentrazione definitiva era quindi $\frac{N}{25}$.

Tabella XIX.

Inversione dello zucchero con HCl $\frac{N}{25}$.

t	*α*	log.	*c a*
0	10,63	—	—
17	9,77	297	17,47
32	9,03	570	17,81
130	5,32	2278	17,52
160	4,56	2729	17,05
200	3,74	3347	16,73
240	2,98	3933	16,38
300	1,98	4849	16,16
360	1,16	5777	16,05
420	0,55	6625	15,77
∞	— 2,38	—	—
			Media 16,87

Tabella XX.

Inversione con HCl $\frac{N}{25}$ e *1 cc.* acetato di metile.

t	*a*	log.	*c a*
0	10,63	—	—
50	9,49	608	(12,16)
145	5,94	1942	13,39
200	4,61	2698	13,49
260	3,13	3731	14,35
320	2,17	4563	14,26
380	1,48	5277	14,15
450	1,00	5854	13,01
∞	— 2,38	—	—
			Media 13,77

Tabella XXI.

Inversione con HCl $\frac{N}{25}$ e *2 cc.* acetato di metile.

0	10,63	—	—
40	9,20	506	12,64
170	5,51	2172	12,77
220	4,50	2767	12,57
280	3,37	3546	12,59
340	2,40	4348	12,79
400	1,59	5155	12,89
460	0,93	5944	12,92
∞	— 2,38	—	—
			Media 12,74

Tabella XXII.

Catalisi di *1 cc.* di acetato di metile con HCl $\frac{N}{25}$.

t	x	log.	$c\,a$
30	0,20	147	4,90
60	0,35	261	4,35
100	0,60	458	4,58
230	1,32	1079	4,69
280	1,55	1298	4,63
340	1,90	1654	4,87
400	2,18	1961	4,90
460	2,35	2159	4,69
520	2,60	2466	4,79
∞	6,00	—	—
			Media 4,70

Tabella XXIII.

Catalisi di *1 cc.* di acetato con HCl $\frac{N}{25}$ e zucchero.

12	0,10	73	6,08
32	0,25	185	5,77
60	0,40	299	4,99
92	0,63	482	5,23
225	1,40	1154	5,12
280	1,67	1417	5,07
340	2,10	1871	5,50
400	2,40	2218	5,54
460	2,70	2596	5,64
520	2,80	2730	5,25
∞	6,00	—	—
			Media 5,42

Tabella XXIV.

Catalisi di *2 cc.* di acetato con HCl $\frac{N}{25}$.

t	*x*	log.	*c a*
35	0,50	195	5,54
60	0,78	308	5,13
90	1,25	504	5,60
130	1,60	657	5,05
260	2,90	1275	4,90
310	3,35	1511	4,87
370	3,85	1789	4,84
430	4,25	2026	4,71
490	4,70	2309	4,71
550	5,18	2631	4,78
∞	11,40	—	—
			Media 5,01

Tabella XXV.

Catalisi di *2 cc.* di acetato con HCl $\frac{N}{25}$ e zucchero.

35	0,60	237	6,77
60	0,90	360	6,00
90	1,30	531	5,90
130	1,80	754	5,80
260	3,25	1473	5,66
310	3,70	1723	5,36
370	4,25	2049	5,54
430	4,70	2335	5,43
490	5,10	2607	5,32
550	5,50	2896	5,26
∞	11,30	—	—
			Media 5,74

Tabella XXVI.

Inversione dello zucchero con H_2SO_4 $\frac{N}{25}$.

t	α	log.	$c\,a$
0	10,63	—	—
60	9,05	562	9,37
170	6,76	1533	9,02
230	5,72	2058	8,95
290	4,56	2729	9,41
350	3,76	3261	9,32
410	3,29	3607	8,80
470	2,59	4179	8,89
∞	— 2,38	—	—
			Media 9,11

Tabella XXVII.

Inversione con H_2SO_4 $\frac{N}{25}$ + *1 cc.* acetato di metile.

0	10,63	—	—
16	10,21	139	8,69
30	9,91	247	8,34
170	6,82	1505	8,85
230	5,84	1994	8,67
290	4,99	2468	8,51
350	4,12	3014	8,61
410	3,46	3479	8,48
470	2,73	4057	8,64
∞	— 2,38	—	—
			Media 8,60

Tabella XXVIII.

Inversione con H_2SO_4 $\frac{N}{25}$ *2 cc.* acetato di metile.

t	α	log.	*c a*
0	10,63	—	—
30	9,91	244	8,13
60	9,24	491	8.18
180	6,79	1519	8,44
230	5,97	1926	8,37
290	4,99	2468	8,51
350	4,19	2967	8,48
410	3,49	3456	8,43
470	2,84	3966	8,44
∞	— 2,38	—	—
			Media 8,37

Tabella XXIX.

Catalisi di *1 cc.* acetato di metile con H_2SO_4 $\frac{N}{25}$.

t	*x*	log.	*c a*
30	0,15	110	3,63
60	0,25	185	3,08
90	0,40	300	3,33
120	0,50	380	3,14
250	1,00	792	3,17
300	1,10	879	2,93
360	1,30	1060	2,94
420	1,70	1447	3,44
480	1,85	1601	3,33
540	2,05	1815	3,36
∞	6,00	—	—
			Media 3,23

Tabella XXX.

Catalisi di *1 cc.* acetato con H_2SO_4 $\frac{N}{25}$ e zucchero.

t	*x*	log.	*c a*
60	0,30	223	3,71
90	0,42	315	3,50
120	0,57	433	3,61
250	1,12	997	3,99
300	1,30	1060	3,53
360	1,45	1201	3,33
480	2,05	1815	3,78
540	2,27	2064	3,82
∞	6,00	—	—
			Media 3,66

Tabella XXXI.

Catalisi di *2 cc.* acetato con H_2SO_4 $\frac{N}{25}$.

30	0,35	132	(4,39)
100	0,90	348	3,48
135	1,20	470	3,48
285	2,25	927	3,36
340	2,65	1115	3,28
400	3,15	1362	3,40
460	3,40	1491	3,24
520	4,00	1817	3,49
∞	11,70	—	—
			Media 3,39

Tabella XXXII.

Catalisi di *2 cc.* acetato con H_2SO_4 $\frac{N}{25}$ e zucchero.

t	*x*	log.	*ca*
30	0,40	169	(5,62)
100	0,95	412	4,12
135	1,15	504	3,73
285	2,35	1100	3,51
340	2,85	1375	4,05
400	3,20	1579	3,95
460	3,65	1855	4,03
570	4,15	2184	3,83
∞	10,50	—	—
			Media 3,89

Riassumendo in una sola tavola tutti i risultati abbiamo:

Inversione dello zucchero.

concen. dell'acido	conc. dello zucchero	temp.	HCl			H_2SO_4		
			senza acetato di metile	con 1 cc. acetato	con 2 cc. acetato	senza acetato di metile	con 1 cc. acetato	con 2 cc. acetato
$\frac{N}{2,5}$	8 %	25°	19,83	19,68	—	—	—	—
$\frac{N}{12,5}$	16 %	40°	63,05	57,69	49,81	32,98	23,49	20,90
$\frac{N}{25}$	»	»	16,87	13,77	12,74	9,11	8,60	8,37

Catalisi dell'acetato di metile.

concon. dell'acido	conc. dell'acetato	temp.	HCl		H_2SO_4	
			senza zucchero	con zucchero	senza zucchero	con zucchero
$\frac{N}{2,1}$	1 cc.	25°	16,54	16,25	—	—
$\frac{N}{12,5}$	1 cc.	40°	9,13	10,25	5,78	6,47
»	2 cc.	»	9,85	11,77	6,47	7,49
$\frac{N}{25}$	1 cc.	»	4,70	5,42	3,23	3,66
»	2 cc.	»	5,01	5,74	3,39	3,89

Da quanto si può vedere dalla tabella precedente, la velocità dell'inversione diminuisce per la presenza dell'acetato; la velocità della catalisi aumenta per la presenza dello zucchero. Esaminiamo per ora quest'ultimo fatto.

Lo zucchero da solo non ha alcuna azione sull'acetato di metile; infatti la lentissima decomposizione che questo subisce in soluzione acquosa, non viene punto accelerata dalla presenza del saccarosio. La causa appare invece la seguente: poichè per la presenza dello zucchero viene diminuita la quantità di acqua, così il rapporto fra l'acido e l'acqua viene ad aumentare, cioè, in altre parole, aumenta la concentrazione dall'acido, e quindi la costante.

Introducendo in questa, come sostiene E. Cohen [1], una correzione che tenga conto del volume occupato dallo zucchero, la differenza dovrebbe essere eliminata.

Seguendo lo Spohr [2] noi elimineremo la influenza del volume

[1] Zeitschr. für phys. Ch. 23, p. 442 (1897).

[2] Journ. für pr. Ch. 33, p. 265 (1886).

occupato dallo zucchero, lasciando costante la quantità d'acqua, cioè aggiungendo lo zucchero in polvere, dopo aver portato al solito volume di 25 cc. la mescolanza di acido e di acetato di metile. Fu adoperato HCl $\frac{N}{5}$, e in una esperienza 1 cc., in un'altra 2 cc. di acetato: furono aggiunti alle due soluzioni, portate prima a 25 cc., 4 gr. di zucchero in polvere, corrispondente ai 10 cc. di soluzione al 40 % che nelle esperienze precedenti erano adoperati.

Tabella XXXIII.

Catalisi dell'acetato di metile.

10 cc. HCl $\frac{N}{5}$ + *1 cc.* acet. met. diluiti a 25 cc. + 4 gr. zucchero.

t	*x*	log.	*c a*
60	0,70	621,5	10,36
90	0,95	866,9	9,63
115	1,05	969,1	8,43
250	2,20	2358,6	9,43
280	2,50	2808,3	10,02
310	2,57	2920,3	9,42
340	2,75	3222,2	9,47
370	2,90	3490,9	9,46
440	3,10	3877,2	8,81
470	3,15	3979,4	8,47
500	3,25	4191,3	8,38
530	3,35	4414,1	8,33
∞	5,25	—	—
		Media	9,18

Tabella XXXIV.

10 cc. HCl $\frac{N}{5}$ + *2 cc.* acet. metil. diluiti a 25 cc. + 4 gr. zucchero.

t	*x*	log.	c *a*
20	0,45	199,0	9,95
40	0,85	383,8	9,59
60	1,15	527,8	8,80
90	1,78	846,7	9,41
105	2,05	982,7	9,36
240	4,40	2501,2	10,42
270	4,65	2697,8	9,99
300	5,10	3075,7	10,25
330	5,45	3394,1	10,03
360	5,82	3758,3	10,44
390	6,00	3947,2	10,12
430	6,35	4339,7	10,09
460	6,47	4482,9	9,74
490	6,70	4771,3	9,74
520	6,95	5108,1	9,82
∞	10,05	—	—
		Media	9,83

Confrontando questi risultati con quelli ottenuti per la catalisi senza zucchero abbiamo:

Catalisi di 1 cc. acetato di metile.

Con HCl $\frac{N}{12,5}$ senza zucchero (V. Tab. VIII) cost. = 9,13

„ con 4 gr. di zucchero in polvere „ = 9,18

Catalisi di 2 cc. acetato di metile.

Con HCl $\frac{N}{12,5}$ senza zucchero (V. Tab. X) cost. = 9,85

„ con 4 gr. di zucchero in polvere „ = 9,83

Nelle due coppie, i valori si possono considerare eguali; quindi l'aumento, che si otteneva, dipendeva non dall'influenza dello zucchero come sostanza capace di agire chimicamente, ma dal volume da esso occupato in soluzione. Perciò si può concludere che " la inversione dello zucchero non esercita alcuna influenza sulla velocità della catalisi dell'acetato di metile „.

Esso si comporta come un' altra sostanza qualunque occupante un determinato volume e che non subisca nessuna decomposizione. Infatti sostituendo allo zucchero non invertito una corrispondente quantità di zucchero già invertito si osserva che la velocità della catalisi non varia.

Tabella XXXV.

Catalisi di *1 cc.* di acetato di metile con HCl $\frac{N}{12,5}$ e zucchero invertito.

t	*x*	log.	*c a*
40	0,50	427,8	10,69
70	0,85	744,5	10,64
130	1,47	1401.4	10,78
275	2,58	2874,0	10,45
300	2,68	3034,9	10,11
330	2,90	3411,2	10,34
370	3,16	3902,7	10,54
400	3,27	4128,6	10,32
430	3,40	4411,7	10,25
460	3,53	4714,6	10,24
490	3,71	5172,2	10,55
520	3,78	5364,0	10,31
550	3,87	5623,8	10,22
∞	5,33	—	—
			Media 10,41

Tabella XXXVI.

Catalisi di *1 cc.* di acet. di metile con $\frac{HCl}{25}$ e zucchero invertito.

t	*x*	log.	*c a*
20	0,15	130,9	6,54
40	0,25	220,5	5,51
60	0,37	330,5	5,51
80	0,44	395,9	4,95
100	0,58	529,8	5,30
230	1,29	1281,0	5,57
260	1,41	1421,9	5,47
290	1,55	1718,1	5,92
320	1,82	1940,9	6,06
380	1,93	2091,4	5,50
450	2,17	2439,0	5.42
500	2,35	2883,2	5.76
∞	5,05	--	—
			Media 5,55

Abbiamo cioè:

Catalisi con HCl $\frac{N}{12,5}$ e zucchero *non invertito.* (Tab. IX) cost. = 10,25

" " " " *invertito* " = 10,41

Catalisi con HCl $\frac{N}{25}$ e zucchero *non invertito.* (Tab. XXIII) cost. = 5,42

" " " " *invertito* " = 5,55

Considerando ora invece la inversione dello zucchero si osserva che la sua velocità va diminuendo coll' aumentare dell' acetato di

metile presente. Già Kablukow e Zacconi [1] ed E. Cohen [2] trovarono che anche la presenza di alcool fa diminuire questa velocità (e in questo caso nessuna reazione catalitica avviene oltre a quella dello zucchero); e il Cohen ammette che la causa risieda nella modificazione del mezzo in cui la reazione avviene. Ora anche qui quando è presente acetato di metile il mezzo è modificato; quindi siamo tentati di credere che la causa della diminuizione della costante risieda unicamente in ciò, escludendo la influenza della azione catalitica dell'acetato stesso.

In conclusione quando due reazioni catalitiche avvengono l'una in presenza dell'altra nello stesso mezzo, non si influenzano punto reciprocamente.

Rendo vive grazie al prof. Nasini, nel cui istituto vennero eseguite queste ricerche, ed al dottor Carrara che con amorevole cura se ne interessò.

A proposito dell'idrato di cloruro di solforile e della sua solubilità inalterato nell'acqua;

di G. CARRARA.

(*Giunta il 1° giugno 1900*)

In una recente pubblicazione [3] i Signori A. Baeyer e V. Villiger hanno descritto la formazione dell'idrato del cloruro di solforile per semplice aggiunta di ghiaccio o di acqua ghiacciata al cloruro stesso. Gli autori dopo aver mostrato la loro meraviglia perchè questo composto non sia ancora conosciuto, ricordano un lavoro che io e Zappellari [4] abbiamo fatto sulla velocità di scomposizione del cloruro di solforile con l'acqua, per dire che noi non abbiamo notato la formazione dell'idrato perchè abbiamo operato a $+ 10^0 + 30^0$ e che parimenti non abbiamo osservato che il cloruro di solforile dapprima si scioglie inalterato e poi vi reagisce.

(1) V. Berl. Ber. Ref. 25, 499 (1892).
(2) Zeitschr. für ph. Ch. 28, 145 (1899).
(3) Bericte 34° 736 (1901)
(4) Gazzetta chimica italiana 24° I, 364 (1894).

Posto in questo modo la cosa può sembrare che nel nostro lavoro citato noi avessimo trascurato le più elementari precauzioni e che le nostre misure anzichè dipendere solo dalla velocità di reazione del cloruro con l'acqua e dalla superficie a contatto dipendessero anche da questa solubilità del cloruro inalterato nell'acqua, il che non è affatto vero.

Che noi non abbiamo osservato la formazione dell'idrato cristallino è naturalissimo poichè il nostro studio era rivolto al fenomeno di equilibrio eterogeneo fra due *liquidi* e non verso gli eventuali prodotti di addizione. Inoltre a quanto ne dicono gli autori stessi *l'idrato cristallino per riscaldamento lascia separare un olio che sembra cloruro di solforile inalterato, e il punto di fusione è circa alla temperatura dell'ambiente.*

In ogni modo certo nelle condizioni nelle quali noi abbiamo operato l'idrato cristallino non si forma nè può formarsi e neppure gli autori hanno ancora dimostrato che un idrato esista allo stato liquido.

La meraviglia degli autori e le conseguenti constatazioni sarebbero perciò state altrettanto giustificate quando si fossero rivolte a chi descrisse come primo stadio della reazione del cloruro di solforile con l'acqua la cloridrina solforica $SO_2Cl_2 + H_2O = HCl + SO_3HCl$ e in generale a tutti coloro che per i più diversi scopi hanno lavorato con questa sostanza, da Regnault a Williamson, da Schiff a Carius, da Michaelis a Melsen a Behrend ecc. e in questo modo avrebbero meglio posto in evidenza il loro acuto spirito di osservazione, del quale certamente nessuno dubitava.

Per quanto poi riguarda la solubilità del cloruro di solforile inalterato nell'acqua (das Sulfurylchlorid sich anfangs unverändert in Wasser löst) bisogna dire che non vi è alcun indizio, nè gli autori nel loro accennato lavoro ne danno una prova; poichè l'idratazione del cloruro di solforile non si può sicuramente chiamare soluzione del cloruro di solforile inalterato nell'acqua.

Al contrario anzi, tutto porta ad escludere questa solubilità del cloruro inalterato nell'acqua non solo alle temperature alle quali io e Zoppellari abbiamo operato ma anche a 0^0.

Infatti agitando per molto tempo per mezzo di una corrente d'aria del cloruro di solforile con l'acqua mantenuta a 0^0 filtrando rapidissimamente per filtro raffreddato e sempre alla stessa

temperatura determinando poscia l'acidità e la conducibilità elettrica si trova che queste rimangono inalterate, sia che le misure sieno fatte immediatamente (non più di 1 $^1/_2$ minuti dalla separazione del cloruro di solforile), sia che si facciano dopo alcuni minuti di riscaldamento a 70° e successivo raffreddamento, sia che si lasci il liquido a sè per due giorni alla temperatura ambiente.

È ovvio supporre che se esistesse cloruro di solforile inalterato nella soluzione acquosa, come asseriscono i Signori Baeyer e Viiliger, o tutte e due le determinazioni o almeno la conducibilità elettrica avrebbe dovuto variare quando il cloruro di solforile inalterato che ci poteva essere in soluzione si fosse scomposto.

Analisi di supposte bauxiti italiane; nota di CARLO FORMENTI.

(*Giunta il 7 marzo 1901*)

La *bauxite* è uno dei principali *minerali di alluminio*, che servono industrialmente per la sua *estrazione*, nonchè per preparare mattoni refrattarii per gli usi metallurgici, per ottenere allumina pura, allume, solfato di alluminio ecc.

È un *ossido di Al idrato*, della formola $Al^2O^3Al^2(OH)^6$. La Francia ne è molto ricca. Si trova anche altrove.

Sino dal principio del 1900 si era sempre scritto e detto che si trovava anche in Italia e precisamente in Calabria. Io stesso ripetei la notizia sul mio *manuale dell' alluminio* (1), avendola trovata ammessa da autori di fama indiscutibile. Avevo però sin d'allora vivo desiderio di meglio studiare la questione, come essa meritava, valendomi anche dell'aiuto di altri.

Prova di questo mio desiderio è la nota posta in calcio al mio citato manuale, a pag. 23, dove incitavo gli industriali e i tecnici italiani a far ricerche e *meglio studiare*, se del caso, i pretesi giacimenti di bauxite.

Il mio consiglio pare sia stato preso in considerazione, poichè so che molti in quell'anno (1899) si interessarono della questione,

(1) Dott. C. Formenti, L'Alluminio, Milano, 1899. U. Hoepli, pag. 23.

che sin dal 1861 giaceva indisciolta. Io stesso ricevetti da analizzare parecchi campioni della così detta bauxite, e da parecchi industriali venni interpellato per avere notizie più dilucidatorie sulla bauxite italiana.

Un certo qual movimento, dunque, nacque dal mio invito ed approdò ad un risultato positivo. Disgraziatamente, però, questo non è quello che da tutti vivamente si desiderava!

A tale risultato condussero pure le pazienti ricerche del *Prof. Fr. Salmoiraghi*, del R. Ist. Tecn. Sup. di Milano, oltre alle analisi dei pochi campioni della bauxite italiana, da me eseguite.

Al *Prof. Salmoiraghi* venne pure chiesto parecchie volte da industriali italiani, se in Italia esiste davvero la bauxite. Egli si credette in diritto di rispondere negativamente, per quanto si sa sinora. In un colloquio con me avuto, mi chiese quanto di positivo sapevo io sulla esistenza della bauxite in Italia. Io gli risposi che stavo eseguendo delle analisi delle pretese bauxiti, e che i risultati ottenuti mi autorizzano a modificare di pianta le idee, sinora avute in proposito, ed a rettificare quanto avevo già scritto, riportandolo da altri.

Il *Prof. Salmoiraghi* fece una specie di inchiesta ed eseguì delle minuziose ricerche, per scoprire come nacque e si perpetuò nella letteratura scientifica l'errore della segnalata presenza della bauxite in Calabria. Ne diede i risultati in una interessantissima lettura; fatta nell'adunanza del 1° marzo 1900 al R. Ist. Lomb. di Scienze e Lettere.

Conclude esso pure che *sinora* non si sono trovati in Italia giacimenti coltivabili di bauxite. Però non è per nulla affatto dimostrato che non vi si possano mai trovare, in causa di condizioni contrarie alla loro formazione.

A corroborare la surriferita conclusione, portano un non lieve contributo i dati analitici, da me ottenuti, sopra a dei campioni di bauxiti italiane.

Si verrà ora esponendo.

Accluderò soltanto i risultati dei campioni principali, tralasciando gli altri, alcuni dei quali erano delle terre argillose qualsiasi, altri delle terre rosse.

Anzitutto riassumo brevemente il processo analitico da me seguito. E qui noto che esso vale solo per il caso speciale che mi

occupa e non per le vere bauxiti, le quali contengono sempre del corindone, e del titanio. Per esse ancora si segue il processo *Deville* (1).

Tanto l'allumina naturale, quanto quella artificiale, fortemente calcinate, non si sciolgono negli acidi. Onde bisogna farne la disaggregazione, prima di procedere all'analisi.

Ciò dovetti fare per la bauxite.

Pesatane una quantità piccola, circa 1 gr. (ben porfirizzata), in un crogiuolo di platino, mescolo con 3 a 4 gr. di carbonato sodico e poi calcino sino al rosso, prima alla lampada *Bunsen*, poscia alla soffiera, sino a fusione tranquilla.

Il residuo sciolgo in HCl in un *beker* e porto a secchezza a b. m. un paio di volte, rimettendo del nuovo HCl. Questo trattamento ha lo scopo di rendere insolubile la silice. Lascio indi in stufa a 110^0 un paio d'ore, poscia tratto nuovamente con HCl: — la silice resta indisciolta; gli altri componenti tutti si sciolgono.

Si raccoglie su filtro la silice. Il filtrato si porta a volume, sopra una porzione aliquota doso il ferro, volumetricamente, col $KMnO^4$, dopo aver ridotto con H nascente il sale ferrico a ferroso; su altra porzione doso ferro ed alluminio assieme, precipitando nel solito modo con NH^3. Dal risultato detraggo il Fe^2O^3, già dosato, ed ho per differenza il solo Al^2O^3.

Sul filtrato dal precipitato con NH^3 doso la calce precipitando con ossalato ammonico, sulle acque residuali doso la magnesia con fosfato sodico.

L'umidità la determino nella stufa a 100°, su altra pesata del minerale, la quale serve pure per avere la perdita di peso per calcinazione dovuta anche al CO^2. Detratta la $^0/_0$ dell'H^2O, si ha quella del CO^2.

L'acido solforico, espresso in SO^3, lo determino sciogliendo porzione del minerale in HCl filtrando e precipitando con $BaCl^2$.

Nella seguente tavola riporto i dati analitici ottenuti su quattro campioni diverse di minerale, di diverse località d'Italia.

(1) H. Ste. Caire Deville, Ann. de chim. et de phys, 3, LXII, (p. 309). Paris, 1861.

Tavola dei risultati analitici.

Componenti	1	2	3	4
Perdita di peso a 100⁰	6,390	15,220	6,940	9,376
Perdita di peso alla calc. . . .	—	2,361	—	2,945
SO^3	—	0,256	—	0,781
SiO^2	64,494	50,739	72,886	53,023
Fe^2O^3	4,544	8,481	5,258	14,655
Al^2O^3	16,747	12,118	14,224	15,349
CaO	—	3,170	traccio	1,161
MgO	—	traccio	„	0,723
Corpi non dosati e differenze. .	7,825	7,655	0,692	1,987
	100,000	100,000	100,000	100,000

Come si vede da questa tavola, la composizione trovata, se pur qualitativamente risulta degli stessi elementi principali della bauxite, ne ha di gran lunga inferiori le quantità relative; onde i minerali in questione non si possono nemmeno considerare come bauxiti povere e tanto meno poi conviene coltivarli e trattarli.

Credo con ciò, di avere portato il mio tenue contributo a sfatare un errore, che da tanto tempo si andava ripetendo.

Milano — Dalla R. Scuola Superiore d'Agricoltura — Dicembre 1900.

Sugli α-dichetoni simmetrici della serie grassa;

di GIACOMO PONZIO.

(Giunta il 14 marzo 1901)

Di α-dichetoni simmetrici R.CO.CO.R della serie grassa si conosce finora il solo diacetile $CH_3.CO.CO.CH_3$, poichè i tentativi fatti da varî chimici per prepararne gli omologhi superiori: dipropionile $C_2H_5.CO.CO.C_2H_5$, dibutirile $C_3H_7.CO.CO.C_3H_7$, divalerile $C_4H_9.CO.CO.C_4H_9$, ecc....., diedero sempre risultati negativi.

Si credette per qualche tempo di poter ottenere tali α-dichetoni facendo agire il sodio sui cloruri dei radicali acidi secondo l'equazione:

$$\begin{matrix} R.COCl \\ R.COCl \end{matrix} + Na_2 = \begin{matrix} R.CO \\ | \\ R.CO \end{matrix} + 2NaCl$$

ed anzi Freund [1] e Münchmeyer [2] descrissero come dibutirile e Brühl [3] come diisovalerile i prodotti ottenuti rispettivamente dal cloruro di butirile e di isovalerile.

Più tardi però Klinger e Schmitz [4] dimostrarono che tali composti non erano α-dichetoni ma eteri del glicole acetilenico bisostituito:

$$\begin{matrix} R - C - O(CO.R) \\ \| \\ R - C - O(CO.R) \end{matrix}$$

e quindi che i cosidetti dibutirile e diisovalerile non erano rispettivamente che dibutirato di dipropilacetilenglicole e diisovalerato di diisobutilacetilenglicole:

(1) Annalen **118**, 85, (1861).
(2) Berichte **19**, 1845, (1886).
(3) Berichte **12**, 815, (1879).
(4) Id. **24**, 1271, (1891).

$$\begin{array}{c} C_3H_7.CO(CO.C_3H_7) \\ \| \\ C_3H_7.CO(CO.C_3H_7) \end{array} \quad e \quad \begin{array}{c} C_4H_9.CO(CO.C_4H_9) \\ \| \\ C_4H_9.CO(CO.C_4H_9) \end{array}$$

Lo stesso dimostrò Anderlini [1] pel cosidetto dipropionile, che riconobbe per dipropionato di dietilacetilenglicole:

$$\begin{array}{c} C_2H_5.CO(CO.C_2H_5) \\ \| \\ C_2H_5.CO(CO.C_2H_5) \end{array}$$

Si tentò pure di arrivare ad α-dichetoni simmetrici ossidando i glicoli secondari corrispondenti sia con acido nitrico che con acqua di bromo, ma le esperienze fatte da Fossek [2] e da Pechmann [3] per ottenere il diisobutirile $(CH_3)_2CH.CO.CO.CH(CH_3)_2$ dal cosidetto *diisopropilglicole* non sono concludenti, poichè il composto dal quale essi partivano (e che secondo Fossek [4] si forma per azione della potassa alcoolica sull'isobutilaldeide) non è diisopropilglicole $(CH_3)_2CH.CHOH.CHOH.CH(CH_3)_2$ ma trimetilpentadiol $(CH_3)_2CH.CHOH.C(CH_3)_2.CH_2OH$ come dimostrarono posteriormente Brauchbar [5] e Urbain [6].

In due soli casi si era potuto dimostrare la formazione di un α-dichetone simmetrico (il dipropionile $C_2H_5.CO.CO.C_2H_5$) cioè nell'azione dell'acido nitrico sull'etilpropilchetone $C_2H_5.CO.C_3H_7$ [7], e nell'azione del tetrossido d'azoto sulla miscela dei due isonitrosochetoni isomeri $CH_3.C(NOH).CO.CH_2.CH_2.CH_3$ e $CH_3.CH_2.CO.C(NOH).CH_2.CH_3$ che si ottengono per azione dell'acido nitroso sullo stesso etilpropilchetone [8]. Però sia nell'un caso che nell'altro la separazione del dipropionile non si potè effettuare formandosi contemporaneamente un α-dichetone asimmetrico: l'acetilbutirile $CH_3.CO.CO.C_3H_7$.

In seguito ai risultati dalle mie esperienze sulla trasformazione

(1) Gazz. Chimic. **25**, II, 46, (1895).
(2) Monatshefte **4**, 664, (1884).
(3) Berichte **24**, 2427, (1890).
(4) Monatshefte **4**, 664, (1884).
(5) Monatshefte **17**, 637, (1896).
(6) Bull. Soc. chim. **13**, 1049, (1895).
(7) Fileti e Ponzio, Gazz. chim. **27**, I, 264, (1897).
(8) Ponzio e De-Gaspari, id. **28**, II, 269, (1898).

degli alcooli secondari $CH_3.CHOH.CH_2.R$ in α-dichetoni $CH_3.CO.CO.R$ [1] ho voluto accertarmi se facendo agire l'acido nitrico sugli alcooli chetonici $R.CO.CHOH.R$ (detti anche α-chetoli o benzoini alifatici) non si riuscisse finalmente a trovare un metodo per la preparazione degli α-dichetoni simmetrici della serie grassa. E le mie esperienze furon coronate da buon esito poichè potei in tal modo ottenere dal propioino $C_2H_5.CO.CHOH.C_2H_5$, dal butiroino $C_3H_7.CHOH.C_3H_7$, dall'isobutiroino $(CH_3)_2CH.CO.CHOH.CH(CH_3)_2$ e dall'isovaleroino $(CH_3)_2CH.CH_2.CO.CHOH.CH_2.CH(CH_3)_2$ i veri dipropionile $C_2H_5.CO.CO.C_2H_5$, dibutirile $C_3H_7.CO.CO.C_3H_7$, diisobutirile $(CH_3)_2CH.CO.CO.CH(CH_3)_2$ e diisovalerile $(CH_3)_2CH.CH_2.CO.CO.CH_2.CH(CH_3)_2$ i quali come gli α-dichetoni asimmetrici sono liquidi gialli, più leggieri dell'acqua, facilmente volatili col vapore e capaci di bollire inalterati alla pressione ordinaria trasformandosi in un vapore giallo di odore caratteristico e simile a quello del diacetile.

Questi dichetoni (che mi riservo di descrivere, assieme ai loro derivati, in una prossima pubblicazione) li ho sempre isolati e caratterizzati allo stato di diossime, le quali (a differenza delle diossime degli α-dichetoni asimmetrici che, per uno strano caso, si fondono tutte verso 170°) hanno punti di fusione fra di loro abbastanza distanti.

Dipropionile.

$$CH_3.CH_2.CO.CO.CH_2.CH_3$$

Per preparare questo dichetone conviene partire dal cloruro di propionile, trasformarlo dapprima mediante il sodio in soluzione eterea in dipropionato di dietilacetileuglicole e poi mediante idrato potassico in propioino; però invece di fare la saponificazione con potassa alcoolica, come Anderlini [2], è più vantaggioso seguire il consiglio di Basse e Klinger [3] e impiegare una soluzione acquosa di idrato potassico.

(1) Gazz. chim. **31**, I, p. 23, (1901).
(2) Gazz. chim. ital., **25**, II, 46 (1895).
(3) Berichte **31**, 1217 (1898).

Il propioino $CH_3.CH_2.CO.CHOH.CH_2.CH_3$, così ottenuto, si tratta con acido nitrico commerciale ($d = 1,37$) secondo il procedimento impiegato da Fileti e Ponzio [1] per trasformare i chetoni in α-dichetoni e dal prodotto della reazione (separato dalle acque nitriche) si isola il *dipropionile* $CH_3.CH_2.CO.CO.CH_2.CH_3$ mediante distillazione col vapore.

Il dipropionile si trasforma poi senz' altro in diossima: a tale scopo lo si tratta dapprima con cloridrato di idrossilamina e carbonato sodico e, dopo un certo riposo in luogo tiepido, con altro cloridrato di idrossilamina e un eccesso di idrato sodico; procedimento che non si può evitare poichè il dipropionile (come tutti i dichetoni) è decomposto dall' idrato sodico, e dall' altra parte in presenza di carbonato sodico la reazione non è completa e la maggior parte del dichetone vien trasformata soltanto in monossima. Che realmente risulti come prodotto intermedio la monossima del dichetone (isonitrosochetone) è provato da ciò che quando si aggiunge l' idrato sodico il liquido si colora in giallo e questa colorazione scompare poi a poco a poco col formarsi della diossima. Quando nel liquido non si trova più isonitrosochetone, cioè quando la soluzione è diventata completamente incolora, si aggiunge acido cloridrico diluito per il che la diossima precipita come una sostanza solida bianca che si purifica per cristallizzazione dalla benzina.

La *diossima del dipropionile* $CH_3.CH_2.C(NOH)C(NOH).CH_2.CH_3$ si presenta in aghi bianchi splendenti, fusibili a 185° con parziale sublimazione ed è abbastanza solubile a caldo e poco freddo nella benzina, nel cloroformio e nell' acqua, solubile sia a caldo che a freddo nell'alcool e nell'etere, insolubile negli eteri di petrolio.

Gr. 0,1089 di sostanza fornirono cc. 18 di azoto (H_0=740,1, t=8°), ossia gr. 0,021252.

Cioè su cento parti:

	trovato	calc. per $C_6H_{12}N_2O_2$
Azoto	19,51	19,44

[1] Gazz. chim. ital., 25, I, 237 (1895).

Dibutirile

$CH_3 . CH_2 . CH_2 . CO . CO . CH_2 . CH_2 . CH_3$

Per ottenere questo dichetone si parte dal cloruro di butirile, lo si trasforma per azione del sodio in dibutirato di dipropilacetilenglicole, si saponifica quest'ultimo con idrato potassico in soluzione acquosa e finalmente si tratta il butiroino $CH_3.CH_2.CH_2.CO.CHOH.CH_2.CH_2.CH_3$ così ottenuto, con acido nitrico commerciale.

Il prodotto della reazione contiene oltre a *dibutirile* $CH_3 . CH_2 . CH_2 . CO . CO . CH_2 . CH_2 . CH_3$, anche una piccola quantità di *dinitropropano* $CH_3 . CH_2 . CH(N_2O_4)$ formatosi per una reazione secondaria; perciò dopo separazione delle acque nitriche e distillazione in corrente di vapore, conviene trattare il distillato con carbonato potassico, dove il solo dinitroidrocarburo si scioglie con colorazione gialla. Per isolare quest' ultimo dalla soluzione alcalina si acidifica cautamente con acido cloridrico, si estrae con etere e si tratta la soluzione eterea umida con idrato potassico in polvere, per il che si separano subito laminette gialle le quali, dopo due cristallizzazioni dall'alcool, sottoposte all'analisi, danno numeri concordanti colla formola del dinitropropanpotassio.

I. Gr. 0,2728 di sostanza fornirono gr. 0,1368 di solfato potassico.

II. Gr. 0,3712 di sostanza fornirono gr. 0,1870 di solfato potassico.

Cioè su cento parti:

	Trovato		calcolato per
	I.	II.	$C_5H_5KN_2O_4$
Potassio	22,47	22,58	22,67

Il dibutirile rimasto indisciolto allo stato di un olio giallo, si trasforma senz'altro in diossima trattandolo prima con cloridrato di idrossilamina e carbonato sodico e, dopo riposo, con altro cloridrato di idrossilamina e idrato sodico: ciò pei motivi esposti a proposito del dipropionile.

La *diossima del dibutirile* $CH_3.CH_2.CH_2.C(NOH).C(NOH).CH_2.CH_2.CH_3$, precipitata dalla soluzione alcalina con acido cloridrico diluito e cristallizzata dalla benzina, si presenta in lunghi e fini aghi splendenti, fusibili a 175°, ed è abbastanza solubile a caldo e pochissimo a freddo in benzina e cloroformio, solubile anche a freddo nell'alcool e nell'etere, insolubile nell'acqua e negli eteri di petrolio.

I. Gr. 0,1938 di sostanza fornirono gr. 0,3951 di anidride carbonica e gr. 0,1666 di acqua.

II. Gr. 0,1453 di sostranza fornirono cc. 20,6 di azoto (H_0=735,6, t = 12°), ossia gr. 0,023765.

Cioè su cento parti:

	trovato I.	trovato II.	calcolato per $C_8H_{16}N_2O_2$
Carbonio	55,60	—	55,81
Idrogeno	9,55	—	9,30
Azoto	—	16,35	16,27

Un'altra porzione di dichetone fu riscaldata con un eccesso di fenilidrazina per parecchie ore a 150° in bagno d'olio, il prodotto della reazione, versato in acido acetico diluito, fornì una sostanza solida, gialla, che cristallizzata dall'alcool si presentò in prismi leggermente giallognoli, fusibili a 137° e che all'analisi diede numeri concordanti colla formola del *dibutirilosazone* $CH_3.CH_2.CH_2.C(N_2HC_6H_5).C(N_2HC_6H_5).CH_2.CH_2.CH_3$ già descritto da Basse e Kinger [1].

Gr. 0,1995 di sostanza fornirono cc. 29,3 di azoto (H_0 = 751,7, t = 15°), ossia gr. 0,034134.

Cioè su cento parti:

	trovato	calc. per $C_{20}H_{26}N_4$
Azoto	17,11	17,42

[1] Berichte **31**, 1219 (1898).

Diisobutirile

$(CH_3)_2CH.CO.CO.CH(CH_3)_2$

Questo α-dichetone si forma facendo agire l'acido nitrico commerciale sulll'isobutiroino $(CH_3)_2CH.CO.CHOH.CH(CH_3)_2$ preparato saponificando con idrato potassico il diisobutirato di diisopropilacetilenglicole, che a sua volta si ottiene facendo agire il sodio sul cloruro di isobutirile.

La *diossima del diisobutirile* $(CH_3)_2CH.C(NOH).C(NOH).CH(CH_3)_2$, preparata in modo identico alle precedenti, e cristallizzata dalla benzina, si presenta in aghi bianchi fusibili a 163°-64° con parziale sublimazione ed è abbastanza solubile a caldo e poco a freddo in benzina e cloroformio, solubile anche a freddo in alcool e in etere, insolubile negli eteri di petrolio e nell'acqua.

I. Gr. 0,2292 di sostanza fornirono gr. 0,4679 di anidride carbonica e gr. 0,1968 di acqua.

II. Gr. 0,1950 di sostanza fornirono cc. 27,3 di azoto ($H_0 = 738,4$, $t = 9^0$), ossia gr. 0,032026.

Cioè su cento parti:

	trovato I.	trovato II.	calcolato per $C_8H_{16}N_2O_2$
Carbonio	55,67	—	55,81
Idrogeno	9,54	—	9,30
Azoto	—	16,42	16,27

Diisovalerile

$(CH_3)_2CH.CH_2.CO.CO.CH_2.CH(CH_3)_2$

Il punto di partenza per la preparazione di questo α-dichetone simmetrico è il cloruro di isovalerile il quale si trasforma prima in diisovalerato di diisobutilacetilenglicole e poi in isovaleroino $(CH_3)_2CH.CH_2.CO.CHOH.CH_2.(CH_3)_2$.

Quest'ultimo per azione dell'acido nitrico fornisce il *diisovalerile*

$(CH_3)_2CH.CH_2.CO.CO.CH_2\ CH(CH_3)_2$ che si isola mediante distillazione col vapore e si trasforma nel solito modo in diossima.

La diossima del diisovalerile $(CH_3)_2CH.CH_2.C(NOH).C(NOH).CH_2.CH(CH_3)_2$, purificata mediante cristallizzazione dalla benzina, si presenta in splendidi aghi bianchi fusibili a 195° con parziale sublimazione, è abbastanza solubile a caldo e pochissimo a freddo in benzina e cloroformio, solubile anche a freddo nell'alcool e nell'etere, insolubile negli eteri di petrolio e nell'acqua.

I. Gr. 0,1535 di sostanza fornirono gr. 0,3378 di anidride carbonica e gr. 0,1398 di acqua.

II. Gr. 0,1461 di sostanza fornirono cc. 17,9 di azoto (H_0=733,6, t = 12°), ossia gr. 0,020596.

Cioè su cento parti:

	trovato I.	trovato II.	calcolato per $C_{10}H_{20}N_2O_2$
Carbonico	60,01	—	60,00
Idrogeno	10,11	—	10,00
Azoto	—	14,09	14,00

Un'altra porzione di dichetone fu scaldata per 3 ore a 150° con un eccesso di fenilidrazina e trasformata così nel *diisovalerilosazone* $(CH_3)_2CH.CH_2.C(N_2HC_6H_5).C(N_2HC_6H_5).CH_2.CH(CH_3)_2$ il quale, cristallizzato dall'alcol, si presenta in prismi giallognoli fusibili a 163°-64° conforme ai dati di Basse e Klinger [1].

Gr. 0,1731 di sostanza fornirono cc. 23,8 di azoto (H^0 = 746,3, t = 14°) ossia gr. 0,027650.

Cioè su cento parti:

	trovato	calc. per $C_{24}H_{30}N_4$
Azoto	15,97	16,03

Torino — Istituto Chimico della Regia Università — Marzo 1901.

[1] Berichte **31**, 1222 (1898).

Azione del cloruro di solforile sull'etere etilico dell'acido gallico;

di G. MAZZARA e P. GUARNIERI.

(*Giunta il 2 marzo 1901*).

Biëtrix [1] tentò di preparare l'acido dicloro gallico facendo agire il cloro sull'acido gallico tanto in soluzione acquosa tanto in soluzione alcoolica; ma non avendo ottenuto risultati soddisfacenti, riuscì a prepararlo facendo la clorurazione in presenza di cloroformio. Così operando, oltre all'acido dicloro gallico che rimane insolubile nel cloroformio, si forma anche l'acido bicloro pirogallico solubile nel predetto solvente. L'autore poi, per purificare l'acido dicloro, fa bollire la soluzione insolubile ripetute volte con cloroformio sino a che questo solvente lo esaurisca completamente, ed indi tratta il residuo con un eguale peso di etere per separarlo da quel po' di acido gallico che non prende parte alla reazione.

Come ben si vede la preparazione dell'acido dicloro gallico, si fonda sopra un processo lungo e che richiede l'impiego di solventi costosi.

Guidati dal desiderio di accrescere il materiale affine di completare lo studio dell'azione del cloruro di solforile sugli eteri degli acidi ossibenzoici, studio che è stato iniziato in questo laboratorio da uno di noi, fiduciosi nello stesso tempo di potere ottenere l'acido dicloro gallico con un metodo facile, che nel caso degli eteri ossibenzoici ci ha fornito dei risultati non solo sodisfacenti, ma quasi quantitativi, abbiamo creduto opportuno di sottoporre all'azione del cloruro di solforile l'etere etilico dell'acido gallico e passare per saponificazione, dal dicloro-gallato-d'etile all'acido dicloro gallico corrispondente.

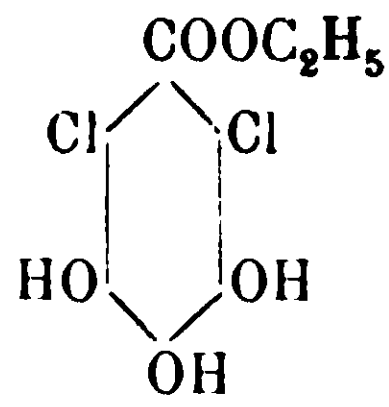
Le ricerche che fanno oggetto di questa comunicazione dimostrano che solo in parte le nostre previsioni si sono avverate; dappoichè il gallato etilico per opera di due molecole di cloruro di solforile si trasforma nel dicloro-gallato etilico, ma le difficoltà si

[1] Bulletin de la Soc. Chim., serie 3, XV, 905.

presentano quando si tenta passare dall'etere diclorurato all'acido corrispondente.

L'etere etilico dell'acido dicloro gallico rimane inalterato anche a caldo all'azione della potassa acquosa al 25 $^0/_0$; se si tenta poi ricorrere all'impiego di saponificanti più energici il dicloro-gallato etilico si decompone dando origine a sostanze solubilissime nell'acqua e di natura resinosa.

La resistenza che presenta questo dicloro etere a saponificarsi, dipende senza dubbio dal fatto che il gruppo $COOC_2H_5$ trovasi racchiuso fra due atomi di cloro come nello schema seguente:



Il dicloro-gallato etilico in queste condizioni presenta un comportamento analogo a quello degli acidi, che avendo il carbossile fra due gruppi sostituenti, come ha dimostrato Meyer [1], non si eterificano quando vengono sottoposti in soluzione alcoolica all'azione dell'acido cloridrico gassoso.

Che in questo dicloro etere i due atomi di alogeno trovinsi nei posti 2 e 6 si deduce evidentemente dalla formula costituzionale dell'acido gallico, nella quale troviamo liberi i due atomi d'idrogeno posti vicino al carbossile. Ma tralasciando pel momento le considerazioni per le quali si stabilisce la posizione dei tre ossidrili nell'acido gallico, come ad esempio la sua trasformazione in acido pirogallico quando gli si toglie anidride carbonica, noi possiamo stabilire direttamente la posizione degli atomi di cloro nel dicloro in parola da quanto segue:

Bietrix [2] tentò preparare il dibromo gallato di etile facendo agire una corrente di acido cloridrico sopra una soluzione alcoolica di acido dibromo-gallico, ma ottenne dei risultati negativi. L'au-

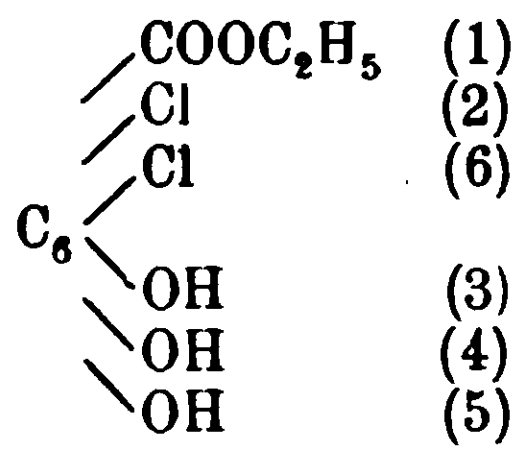
(1) Berichte, XXVII, 1580.
(2) Bulletin de la Soc. Chim., VII, 628.

tore attribuisce ciò alla instabilità dell'acido dibromo gallico, mentre invece la si deve, come ha dimostrato il predetto Meyer, al fatto che in questo dibromo acido i due atomi di bromo si trovano nei posti 2 e 6 vicino al carbossile.

Parte sperimentale.

Azione di due molecole di cloruro di solforile sull'etere etilico dell'acido gallico.

Dicloro-gallato-etilico.



L'etere etilico dell'acido gallico è stato preparato col processo descritto da Grimaux, facendo agire, cioè, l'acido cloridrico gassoso sull'acido gallico in soluzione alcoolica. Il prodotto della reazione dopo essere stato trattato a caldo con acqua e carbonato sodico, venne filtrato; si ottennero così degli aghi prismatici i quali essiccati a 100° fondevano a 151-153°.

Gr. 32 di gallato etilico vennero trattati a freddo con gr. 44 di cloruro di solforile (una molecola di etere con due di cloruro acido). Per completare poi la reazione si scaldò per 6 ore a bagno maria con un apparecchio a ricadere.

Il prodotto della reazione che presentava una tinta rosea venne purificato cristallizzandolo ripetute volte dall'acqua bollente, dalla quale per raffreddamento si separò in lamine incolore se isolate, e rosee in massa dotate di splendore debolmente madreperlaceo.

Dalla quantità impiegata si ottennero circa gr. 32 di cloro derivato. I cristalli separati dal liquido fondono a 121-128°. Prima

di 100° perdono l'acqua di cristallizzazione, lo splendore madreperlaceo ed assumono una colorazione bianca.

La sostanza essiccata a 100° fonde a 133-134°; ricristallizzata dal benzolo nel quale facilmente è solubile a caldo, si separa in lunghi aghi prismatici che fondono alla stessa temperatura. È poco solubile anche a caldo nel cloroformio, quasi insolubile nell'etere di petrolio e solubilissimo nell'etere solforico. Si scioglie pure nelle soluzioni diluite dei carbonati alcalini, dando dapprima un liquido giallastro che ben tosto assume una colorazione violetta passando rapidamente pel rosso-scuro.

Il dicloro-etere in soluzione acquosa dà coi sali ferrici una colorazione turchina.

Determinazione dell'acqua: Gr. 1,2186 di sostanza, cristallizzata dall'acqua, perde verso 100° in corrente d'aria secca gr. 0,1146; vale a dire in rapporto centesimale: *acqua* 9,40.

La teoria per la formula $C_6Cl_2(OH)_3COOC_2H_5 + 1\ ^1/_2\ H_2O$ richiede su 100 parti *acqua* 9,18.

Determinazione di cloro: Gr. 0,3264 di sostanza anidra diedero gr. 0,3610 di cloruro di argento, vale a dire in rapporto centesimale *cloro* 27,33.

La teoria per la formula $C_6Cl_2(OH)_3COOC_2H_5$ richiede su 100 parti *cloro* 26,59.

Tentativi per saponificare il dicloro-gallato d'etile.

Il dicloro etere si tratta a caldo, riscaldando per 10 minuti a bagno-maria con una soluzione d'idrato potassico al 25 %. Il prodotto della reazione diluito con acqua diede coll'aggiunta di acido cloridrico un precipitato il quale cristallizzato dall'acqua bollente si separò in laminette simili a quelle dell'etere. Questi cristalli contengono acqua di cristallizzazione ed all'analisi hanno dato i seguenti risultati:

Gr. 1,2589 di sostanza idrata riscaldata verso 100° in una corrente d'aria secca, perdette gr. 0,1189 di acqua; vale a dire su 100 parti *acqua* 9,45.

Questi risultati si avvicinano a quelli dell'etere pel quale si calcola *acqua* 9,18.

I cristalli dell'etere sottoposti alla saponificazione dopo essere

stati diseccati a 100°, fondono a 133-134°, cioè alla stessa temperatura di fusione del dicloro-etere. Tutte le altre proprietà fisiche e chimiche di questo composto corrispondono a quelle dell'etere.

La seguente determinazione di cloro dimostra senza alcun dubbio che l'etere è rimasto inalterato:

Gr. 0,3484 di sostanza anidra diedero gr. 0,3843 di cloruro di argento, vale a dire su 100 parti *cloro* 27,28.

La teoria per $C_6Cl_2(OH)_3COOC_2H_5$ richiede su 100 parti *cloro* 26,59, mentre per l'acido $C_6Cl_2(OH)_3COOH$ richiede su 100 parti *cloro* 29,70.

Da quanto sopra abbiamo esposto, risulta chiaramente che l'etere in parola sottoposto all'azione della potassa al 25 % non si è trasformato nell'acido che avrebbe dovuto fondere secondo Biétrix a 190° con decomposizione.

In seguito a questi risultati negativi si tentò la saponificazione con potassa al 40 % riscaldando per un'ora a bagno-maria. Durante il riscaldamento si avvertì odore di alcool etilico, e dall'altra parte si ebbe una forte effervescenza per aggiunta di acido cloridrico alla soluzione alcalina. Il liquido acido estratto con etere, diede un residuo resinoso il quale purificato dell'acqua bollente separò piccola quantità di prodotto inalterato.

Gli stessi risultati negativi si ottennero riscaldando l'etere a 150° in tubi chiusi con HJ e come pure con acqua acidulata con H_2SO_4.

Si è osservato pure che l'acido iodidrico a 100° lo lascia inalterato; con la potassa alcoolica si ottengono gli stessi prodotti che si ottengono con la potassa acquosa al 40 %.

In tutte queste operazioni, insieme a poca sostanza inalterata, si ottenne sostanza rossastra resinosa solubilissima nell'acqua, e nella quale non fu possibile identificare l'acido dicloro-gallico.

Parma. Istituto di Chimica Generale. Febbrajo 1901.

Sul benzilcarvacrol e sul benzilmetacresol;

di G. ANTONIO VENTURI.

(*Giunta il 2 marzo 1901*).

Fin dal 1871 Paternò [1], trattando l'anisolo con cloruro di benzile e tornitura di zinco, otteneva l'anisolo benzilato

$$C_7H_7 . C_6H_4OCH_3$$

Più tardi [2], collo stesso metodo, preparava il derivato benzilico del fenol, indi in collaborazione con Fileti [3] l'otteneva facendo agire sul fenol l'alcool benzilico in presenza di disidratanti.

Paternò e Mazzara [4] prepararono poi il paracresol benzilato e Mazzara in seguito riusciva ad ottenere oltre al timolbenzilato anche il timol bibenzilato [5].

Per accrescere il materiale dei derivati benzilici dei fenoli ho creduto opportuno preparare quelli del carvacrol e del metacresol i quali fanno oggetto di questa nota.

Benzilcarvacrol.

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ OH \\ C_6H_2CH_2C_6H_5 \\ C_3H_7 \end{array}$$

In un pallone congiunto ad un apparecchio a ricadere s'introdussero gr. 50 di carvacrol, gr. 36 d'alcool benzilico e gr. 120 di cloruro di zinco riscaldando per 6 ore circa a bagno d'olio a 150-160° agitando di frequente.

Dopo raffreddamento il prodotto della reazione venne trattato

(1) Gazz. Chim. It., I, p. 589.
(2) " " " II, p. 1.
(3) " " " V, p. 381.
(4) " " " VIII, p. 303.
(5) " " " XI, p. 346 e 433.

con acqua cloridrica, indi distillato in corrente di vapor d'acqua mantenendo il pallone della distillazione in un bagno d'olio riscaldato a 190-200^0. L'olio distillato venne separato dalle prime porzioni e sottoposto a distillazione frazionata alla pressione di 5 cm., si ottenne così un liquido bollente a 235-240^0 e per purificarlo ulteriormente si lavò con potassa al 30 $^0/_0$ nella quale rimase in gran parte indisciolto. La parte insolubile separata dal liquido alcalino, lavata e ridistillata nel vuoto è un liquido denso, quasi incolore, che per riscaldamento a 100^0 assume una tinta gialla. Questo liquido abbandonato a sè e mantenuto anche a lungo a qualche grado sotto zero non si è solidificato ma divenne così vischioso da poter capovolgere il recipiente.

All'analisi si ottennero i seguenti risultati:

I. Combustione — gr, 0,3211 di sostanza diedero gr. 0,9990 di CO_2 e gr. 0,2699 di H_2O.

II. Combustione — gr. 0,3625 di sostanza diedero gr. 1,1220 di CO_2 e gr. 0,2866 di H_2O.

Vale a dire, su 100 parti:

	I^a	II^a
Carbonio	84,85	84,41
Idrogeno	9,33	8,78

La teoria per la formola $C_6H_2\begin{matrix}CH_3\\OH\\C_3H_7\end{matrix}CH_2C_6H_3$ richiederebbe su 100 parti:

Carbonio	85,00
Idrogeno	8,33

Il rendimento del carvacrol monobenzilato è circa del 50 $^0/_0$.

Mazzara [1] facendo agire il cloruro di benzile sul timolo in presenza di tornitura di zinco ottenne oltre al timolo mono-benzilato anche il derivato bibenzilato.

[1] Gazz. Chim. It. XI, p. 350.

Ho cercato quindi se nella precedente reazione, cioè se per l'azione di una molecola d'alcool benzilico sopra una di carvacrol si fosse ottenuto anche il carvacrol bibenzilato; ma tutti i residui delle distillazioni erano così resinosi da rendere impossibile l'estrazione di qualsiasi sostanza ricercabile.

Nei liquidi distillati non si può ammettere la presenza di un carvacrol bisostituito per la temperatura di ebollizione compresa solo fra 235° e 240° sia per i risultati analitici che si scostano molto dalle cifre calcolate pel derivato bibenzilato, che sarebbero le seguenti:

Carbonio	90,00
Idrogeno	8,12

In seguito a queste osservazioni negative tentai di ottenerlo facendo agire due molecole di alcool benzilico sopra una di carvacrol operando come sopra.

Il prodotto che così si ottiene non si lascia affatto trasportare in corrente di vapor d'acqua soprariscaldato. Si tentò allora di purificarlo distillandolo ad alta temperatura nel vuoto ottenendo così un liquido denso dapprima fluorescente e giallastro, poi giallo bruno. Tenuto per un mese a bassa temperatura si mantanne inalterato. Pel suo aspetto fisico non ho creduto opportuno di fare sopra di esso ulteriori ricerche.

Benzilcarvacrolato di acetile.

$$C_6H_2\begin{matrix}OC_2H_3O\\CH_3\\C_3H_7\\CH_2C_6H_5\end{matrix}$$

Fu preparato in apparecchio a ricadere facendo agire un eccesso di cloruro di acetile sopra il benzilcarvacrol. Il prodotto della reazione venne purificato per ripetute distillazioni frazionate nel vuoto.

Questo derivato bolle attorno a 230° a 3 cm. di pressione. È un liquido denso, oleoso, leggermente giallo. Anch'esso si mantiene liquido a bassa temperatura.

All'analisi diede i risultati seguenti:

I. Combustione — gr. 0,3279 di sostanza diedero gr. 0,9799 di CO_2 e gr. 0,2424 di H_2O.

II. Combustione — gr. 0,3312 di sostanza diedero gr. 0,9764 di CO_2 e gr. 0,2422 di H_2O.

Vale a dire su 100 parti:

	I^a	II^a
Carbonio	81,50	80,95
Idrogeno	8,21	8,12

La teoria per la formola $\begin{array}{l} OC_2H_3O \\ CH_3 \\ C_6H_2C_3H_7 \\ CH_2C_6H_5 \end{array}$ richiederebbe su 100 parti:

Carbonio	80,85
Idrogeno	7,80

Benzilmetacresol.

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ OH \\ C_6H_3CH_2C_6H_5 \end{array}$$

Si trattarono gr. 50 di metacresol con gr. 50 di alcool benzilico e gr. 120 di cloruro di zinco, operando come pel benzilcarvacrol. Il prodotto della reazione venne distillato dapprima in corrente di vapor d'acqua soprariscaldato e poscia rettificato nel vuoto dove distilla in gran parte a 240° alla pressione di 3 cm.

Il liquido così ottenuto si rapprese a bassa temperatura dopo parecchi giorni, in una massa cristallina che venne spremuta fra carta e poi cristallizzata un paio di volte dalla benzina. Si ottennero così dei cristalli aghiformi fusibili a 93-93°,5.

All'analisi si ottennero i seguenti risultati:

I. Combustione — gr. 0,4400 di sostanza diedero gr. 1,3681 di CO_2 e gr. 0,2864 di H_2O.

II. Combustione — gr. 0,3750 di sostanza diedero gr. 1,1600 di CO_2 e gr. 0,2414 di H_2O.

Vale a dire, su 100 parti:

	I^a	II^a
Carbonio	84,799	84,36
Idrogeno	7,23	7,15

Calcolato per la formola $C_{14}H_{14}O$:

Carbonio	84,84	%
Idrogeno	7,07	„

Benzilmetacresolato di acetile.

$$C_6H_3\begin{matrix}CH_3\\OC_2H_3O\\CH_2C_6H_5\end{matrix}$$

Questo derivato si preparò facendo agire un eccesso di cloruro di acetile sul metacresol benzilato, e per facilitare la reazione si unì all'apparecchio a ricadere un tubo pescante nel mercurio.

Il prodotto ottenuto, liberato dall'eccesso di cloruro di acetile, si agitò con acqua, dopo breve tempo la parte indisciolta si solidificò. La parte solida, separata dal liquido ed asciugata si purificò cristallizzandola un paio di volte dall'etere del petrolio, si ottennero così dei cristalli tabulari fusibili a 46°,5.

All'analisi si ottennero i risultati seguenti:

Gr. 0,3758 di sostanza, diedero gr. 1,1014 di CO_2 e gr. 0,2281 di H_2O.

Vale a dire su 100 parti:

Carbonio	79,93
Idrogeno	6,74

Calcolato per la formola $C_{16}H_{16}O_2$:

Carbonio	80,00
Idrogeno	6,66

Fra i diversi fenoli benzilati, ad eccezione del timolbibenzilato di Mazzara, il derivato benzilico del metacresol ha, secondo me, una certa importanza, perchè è il terzo che si presenta allo stato solido. Differisce però dagli altri due, cioè dal fenolbenzilato di Paternò e dal timolmonobenzilato di Mazzara perche, mentre esso ha il derivato acetilico fusibile a 46°,5 i derivati acetilici degli altri due sono liquidi anche fortemente raffreddati.

Parma. Istituto di Chimica Generale. Febbraio 1901.

Ancora sulla legge della conservazione del peso (esperienza di lezione);

nota di R. SALVADORI.

(*Giunta il 25 marzo 1901*).

In una mia nota precedente [1], per dimostrare che nelle reazioni chimiche anche quando esse lascierebbero supporre un aumento di materia pure il peso prima e dopo la reazione rimane costante, avevo proposto di far reagire l'acido nitrico sul rame entro un tubo chiuso: ma assai più conveniente allo scopo mi pare però di provocare entro un tubo chiuso la formazione dell'amalgama di ammonio.

Questa esperienza è assai più adatta in quanto che da piccola quantità di amalgama di sodio liquida si ottiene una massa densa, metallica, splendente che occupa in un momento tutto il tubo chiuso e che per l'aspetto stesso della sostanza, in relazione al suo volume, sembrerebbe dovesse essere assai più pesante di quello che realmente non sia, mentre il peso del tubo, che prima della rea-

[1] Questa Gazzetta Chim. It.

zione era quasi vuoto, non ha variato anche dopo essersi riempito di questa massa metallica.

L'esperienza si prepara e si eseguisce nel modo seguente: Si piega a V un tubo di vetro a pareti piuttosto resistenti della lunghezza di circa 30 cm. e largo poco più di un centimetro. Si chiudono alla soffieria le due estremità aperte, avendo prima praticato sulla parte superiore della curvatura un foro su cui si salda con la lampada un pezzo di tubo di vetro di calibro un poco più stretto del primo e lungo circa 8 cm. Si asciuga bene, e dentro ad una delle branche si introduce per circa cm. 2,5 di altezza dell'amalgama di sodio ottenuta facendo reagire un grammo di sodio con 130 di mercurio. Nell'altra branca si introduce un volume eguale di soluzione satura di cloruro ammonico. Si affila, tirando alla lampada, il tubetto superiore, e mettendolo in comunicazione con una pompa ad acqua, si pratica un certo vuoto entro il tubo; indi lo si chiude fondendo con un colpo di fiamma la parte affilata, lo si porta in lezione, lo si sospende sulla bilancia, si pesa e si nota il peso. Si capovolge poi il tubo in modo che le due sostanze si mescolino; immediatamente il mercurio si gonfia e in pochi secondi il tubo è tutto pieno della massa metallica lucente di amalgama di ammonio. Si torna a pesare per mostrare che nessuna alterazione è avvenuta.

Perchè l'esperienza riesca bene occorre che l'amalgama di sodio non ecceda dalle proporzioni date, in quanto che se è troppo densa non si può comodamente introdurre nell'apparecchio, e si svilupperebbe troppo idrogeno durante la reazione, se è troppo diluita non si ha un sufficiente aumento di volume. È bene preparare la esperienza solo poco tempo prima della lezione, e introdurre prima l'amalgama di sodio, pulire eventualmente le pareti del tubetto di vetro, e poi versare il cloruro ammonico nell'altra branca mediante un cannellino di gomma che vi arrivi fin dentro e che termina superiormente con un imbutino. Si fa il vuoto nel tubo perchè l'idrogeno che si sviluppa durante la reazione determinerebbe in esso una certa pressione la quale qualche volta impedisce addirittura la formazione della amalgama, e in ogni caso il completo aumento di volume. L'amalgama così ottenuta si può conservare entro il tubo chiuso per alcuni giorni, e se si riapre il tubo dopo che essa si è decomposta conviene farlo con una certa cautela perchè l'i-

drogeno e l' ammoniaca che si sviluppa in seguito, determinano entro il tubo una certa pressione.

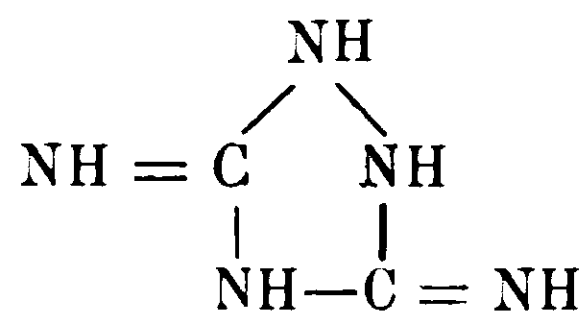
Sassari. R. Istituto Tecnico. 19 Marzo 1901.

Ricerche sul Guanazolo;

di G. PELLIZZARI e C. RONCAGLIOLO.

(*Giunta l' 11 marzo 1901*)

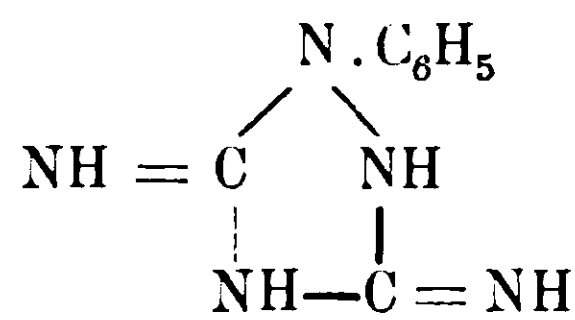
Per l'azione della cianamide sul cloridrato di idrazina fu ottenuto da uno di noi il guanazolo al quale venne assegnata la seguente formula di costituzione:



Numerosi derivati alchilici si ottennero con metodo analogo: così, facendo agire sulla diciandiamide i cloridrati delle idrazine primarie, si ebbero i derivati monosostituiti e colle secondarie simmetriche i derivati bisostituiti [1]. Allo scopo di confermare la formula ammessa ed accrescere la conoscenza di questo gruppo di sostanze, le quali altro non formano che un capitolo dei derivati del triazolo, abbiamo intraprese diverse ricerche che esporremo in questa memoria, dividendola per maggiore chiarezza in tre parti differenti.

I. Parte

Sul Fenilguanazolo



Il fenilguanazolo fu la prima sostanza ottenuta appartenente a questa serie. Oltre che per mezzo della diciandiamide fu prepa-

[1] Pellizzari, Gazz. chim. ital. 1891, p. II, 141 e 1894, p. I, 481.

rato con altri tre metodi, i quali se non sono raccomandabili per il poco rendimento che danno, servirono però a interpretare il meccanismo della reazione colla diciandiamide e a stabilire la costituzione del prodotto.

Per la discussione in proposito rimandiamo alla memoria del 1891; ricordiamo solo che il fenilguanazolo è una sostanza bianca fusibile a 175°, molto solubile nell'alcool, discretamente nel cloroformio, poco nell'etere e nella benzina. Nell 'acqua si scioglie facilmente ma si separa per aggiunta di potassa o di soda concentrata. Reagisce neutro alle carte e cogli acidi forma dei sali ben cristallizzati.

Questo prodotto per la sua facile preparazione e per gli altri suoi caratteri ci sembrò il più adatto per studiare le proprietà del nucleo guanazolico.

Monoacetilfenilguanazolo

$C_8N_5H_8(COCH_3), 2H_2O$

gr. 4 di fenilguanazolo ben triturato furono trattati a freddo con 10 cc. di anidride acetica. La sostanza agitata col liquido si scioglie facilmente e dopo poco la soluzione si rapprende in un magma cristallino. Siccome nella reazione si sviluppa un po' di calore si procurò di tenere raffreddato il pallone con acqua fresca, perchè l'azione dell'anidride acetica non fosse troppo energica. Il prodotto filtrato e lavato con un pò d'etere si presentava come polvere bianca e pesava gr. 5. Il liquido aceto-etereo non conteneva che tracce di sostanza disciolta. Il prodotto fu cristallizzato prima dall'alcool eppoi dall'acqua impiegando un po' di carbone animale: così si ebbe in bellissimi prismi allungati e piatti di uno a due centimetri fusibili a 244°.

Gr. 0,892 di sostanza secca all' aria perderono a 100° gr. 0,130 di acqua.

	trovato %	calcolato per $C_{10}H_{14}N_5O, 2H^2O$
$H^2O =$	14,57	14,22

Gr. 0,2732 di sostanza seccata a 100° dettero gr. 0,5512 di anidride carbonica e gr. 0,1284 di acqua.

Gr. 0,218 della stessa sostanza dettero 58,3 cc. di Azoto a 13°,5 e 760 mm.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{11}N_5O$
C =	55,02	55,29
H =	5,22	5,06
N =	32,45	32,25

Il monoacetilfenilguanazolo a lungo andare perde anche alla temperatura ordinaria l'acqua di cristallizzazione e i cristalli diventano opachi: è discretamente solubile a caldo nell'acqua e nell'alcool poco a freddo; è quasi insolubile nell'etere; si saponifica facilmente tanto colle basi come cogli acidi.

Diacetilfenilguanazolo

$$C_8N_5H(CO^7CH_3)_2$$

Si ottiene per azione dell'anidride acetica a caldo sul derivato precedente oppure direttamente sul fenilguanazolo: gr. 5 di fenilguanazolo furono sciolti a caldo in 20 c. c. di anidride acetica e la soluzione fu fatta bollire a ricadere per circa un quarto d'ora. Per raffreddamento si depose una sostanza cristallizzata bianca che raccolta e lavata con etere pesava gr. 3,5: una parte del prodotto rimasto nell'acque madri si riottenne per concentrazione del liquido. Il diacetilfenilguanazolo così ottenuto, purificato dall'alcool si ebbe in piccoli cristalli bianchi, mentre nell'acqua si ha in bei prismetti bianchi trasparenti fusibili a 212°.

Gr. 0,262 di sostanza dettero gr. 0,5362 di anidride carbonica e gr. 0,121 di acqua.

Gr. 0,2082 di sostanza dettero 47,1 c. c. di azoto a 13° e 760 mm.

E su 100 parti:

	trovato	calcolato
C =	55,81	55,59
H =	5,13	5,01
N =	27,10	27,02

Il diacetilfenilguanazolo è assai solubile nell'alcool e poco nell'acqua: cristallizzato dall'acido acetico molto diluito si può ottenere in aghi setacei che contengono quattro molecole di acqua, che perdono facilmente a 100° o sull'acido solforico.

Gr. 0,6995 di sostanza in aghi setacei persero a 100° gr. 0,1486 di acqua.

Gr. 0,719 di sostanza persero sull'acido solforico gr. 0,156 di acqua.

	trovato per %	calcolato per $C_{12}H_{13}N_5O_2, 4H_2O$
$H_2O =$	21,24 — 21,69	21,88

Questo diacetilfenilguanazolo idrato, cristallizzato dall'acqua si ottiene nei soliti prismetti trasparenti anidri fs. a 212°.

Il diacetilfenilguanazolo bollito con acido cloridrico diluito perde acido acetico e dà cloridrato di fenilguanazolo.

Tetracetilfenilguanazolo

$$C_8N_5H_5(CO.CH_3)_4$$

Si ottiene sciogliendo il derivato diacetilico in non molta anidride acetica e facendo bollire la soluzione a ricadere per circa due ore: dopo raffreddamento si aggiunge un po' d'alcool ed allora si separa il derivato tetracetilico in piccoli aghetti fusibili a 157°. Cristallizzato dall'acqua perde subito due residui acetilici e si ottiene il prodotto precedente; più lentamente avviene la parziale saponificazione coll'alcool: anche all'aria umida perde acido acetico e quindi la cosa migliore è di non cristallizzarlo e seccarlo sulla calce.

Gr. 0,224 di sostanza dettero 39 c.c. di azoto a 15° e 760 mm.

Gr. 0,220 di sostanza dettero 38,5 c.c. di azoto a 15° e 752 mm.

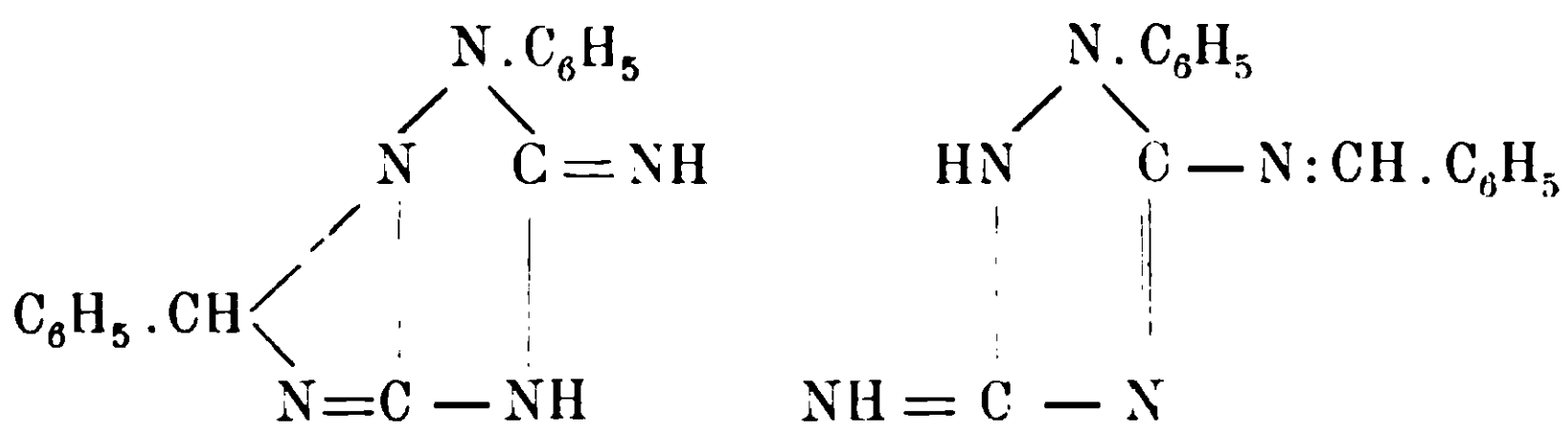
	trovato per %	calcolato
N =	20,60 — 20,58	20,40

L'azione dell'anidride acetica dimostra che nel fenilguanazolo ci sono quattro atomi di idrogeno sostituibili, due in modo stabile,

gli altri due meno stabilmente. La formazione di questi derivati si spiega tanto colla formula imidica come con quella amidica.

Benzilidenfenilguanazolo

L'azione dell'aldeide sul fenilguanazolo presentava un certo interesse, giacchè se per una molecola della base avessero reagito due molecole di aldeide si poteva arguire che almeno in questo caso il fenilguanazolo agisse nella forma tautomerica amidica di fenildiamidotriazolo. Invece l'esperienza fatta coll'aldeide benzoica dimostrò che si lega un solo residuo benzilidenico e quindi è più logico ammettere la solita forma imidica colla sostituzione di due atomi d'idrogeno appartenenti a due atomi di azoto, se non si vuole ammettere che la base abbia agito in una forma mista imido-amidica. I due casi possono per esempio essere rappresentati dalle seguenti formole:



gr. 2 di fenilguanazolo sciolti in 20 c. c. di alcool caldo furono trattati con gr. 2,34 di aldeide benzoica (2 mol.). Lasciata la soluzione in riposo dopo un'ora cominciò a separarsi una sostanza cristallina in sottili aghi e dopo 18 ore il prodotto raccolto era gr. 2,85 (la quantità calcolata per il derivato monobenzilidenico era gr. 2,95). Nelle acque madri rimase pochissimo prodotto e tutto l'eccesso di aldeide benzoica. Il monobenzilidenfenilguanazolo cristallizzato dall'alcool fonde a 228°.

Gr. 0,2084 di sostanza dettero 48,4 c. c. d'azoto a 28° e 756 mm.

Gr. 0,1930 di sostanza dettero 44,8 c. c. d'azoto a 26° e 751 mm.

E su 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{15}H_{13}N_3$
N =	26,19 — 26,17	26,61

Per il derivato dibenzilidenico si calcola 19,88 per $^0/_0$ d'azoto. È insolubile nell'acqua; poco solubile anche a caldo nell'alcool nell'etere nella benzina e nel cloroformio. A freddo con acidi minerali anche molto diluiti si decompone con separazione immediata di aldeide benzoica e formazione del relativo sale di fenilguanazolo che rimane disciolto.

Nitrosofenilguanazolo

$$C_6H_5 . C_2N_5H_3 . NO$$

Se il fenilguanazolo si scioglie nell'acqua acidulata con acido solforico e quindi si aggiunge la quantità calcolata di nitrito potassico si separa subito un prodotto polverulento giallo aranciato che ha tutti i caratteri di un derivato nitroso. Esso però lasciato umido si altera un poco ed è perciò che all'analisi dà dei valori assai vicini, ma poco esatti, per il mononitrosofenilguanazolo.

La preparazione assai meglio si affettua adoperando il nitrito d'amile in soluzione alcoolica: gr. 1 di fenilguanazolo sciolti in circa 15 c. c. di alcool furono trattati con gr. 0,7 di nitrito d'amile (1 mol.). La soluzione lasciata a sè per 4 ore cominciò a deporre una polvere gialla che aumenta sensibilmente fino al giorno dopo. Raccolta, lavata con alcool e seccata nel vuoto fondeva indecisamente verso 245^0.

Gr. 0,1675 di sostanza dettero 59,3 c. c. d'azoto a 25^0 e 759 mm.

	trovato per $^0/_0$	calcolato per $C_9H_8N_8O$
N =	40,90	41,17

Un'altra preparazione fu fatta nelle stesse condizioni colla differenza che fu aggiunto un eccesso di nitrito d'amile e cioè gr. 3 corrispondenti a 4 mol. per ogni molecola di base. Si ottenne la solita polvere gialla aranciata fs. a 247^0.

Gr. 0,161 di sostanza seccata nel vuoto dettero c. c. di azoto a 27^0 e 762 mm.

	trovato per $^0/_0$	calcolato
N =	41,44	41,17

Il mononitrosofenilguanazolo è dunque il solo derivato che si ottiene anche con eccesso di reattivo. È un prodotto instabile nell'acqua e poco solubile anche nell'alcool. Non ci fu possibile cristallizzarlo perchè a caldo in soluzione finisce per alterarsi. Con acido solforico e fenolo dà marcatissima la reazione di Liebermanu caratteristica per i nitroso derivati.

Fenilmetilguanazolo

$C_6H_5 . C_2N_5H_3 . CH_3$

Il fenilguanazolo fu fatto agire coll'ioduro di metile in quantità equimolecolari: gr. 5 di fenilguanazolo furono sciolti in 20 c. c. di alcool metilico a cui si aggiunsero gr. 3 di ioduro di metile e la soluzione in vaso chiuso fu scaldata a 100° per tre ore. Aperto il tubo ed evaporata la soluzione a b. m., il residuo fu cristallizzato ripetute volte dall'acqua e si ottennero degli aghi ancora un pò giallini fs. a 258° e che furono riconosciuti per *Iodidrato di fenilmetilguanazolo* $C_6H_5 . C_2N_5H_3 . CH_3$, IH.

Gr. 0,171 di sostanza nella determinazione dell'iodio col metodo di Volhard consumarono 5,3 c. c. di soluzione $\frac{N}{10}$ di nitrato argentico corrispondenti a gr. 0,06731 di iodio.

	trovato per %	calcolato
I =	39,36	40,06

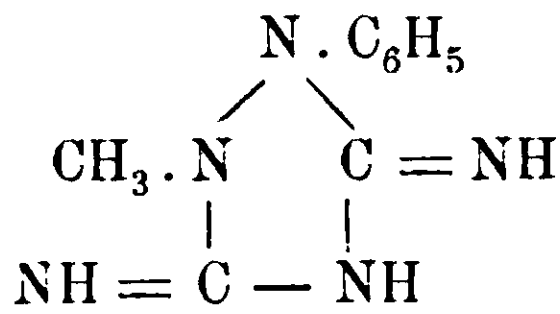
Questo iodidrato trattato colla potassa concentrata separò la base che fu raccolta e cristallizzata da poca acqua.

Gr. 0,1473 di sostanza dettero 45 c. c. di azoto a 17° e 758 mm.

	trovato per %	calcolato per $C_3N_5H_{11}$
N =	36,77	37,03

Il fenilmetilguanazolo ottenuto fonde a 208° con decomposizione e si mostrò in tutte le sue proprietà identico a quello ottenuto da uno di noi colla diciandiamide e il cloridrato dell' idrazometilfe-

nile ([1]). Questo fatto, il quale serve ad assegnare al prodotto ottenuto una formula di costituzione sicura



ci dice inoltre che il fenilguanazolo almeno in questa reazione agisce nelle forma indicata che noi abbiano preferito fin dapprincipio, piuttosto che in quella amidica, la quale non avrebbe potuto condurre colla metilazione ad un prodotto eguale a quello ottenuto coll'idrazometilfenile.

Cloroplatinato di fenilguanazolo

$$(C_8N_5H_9, HCl)_2\, PtCl_4, 2H_2O$$

Fu già descritto in poche parole nella prima nota ([2]) ed analizzato allo stato secco. Fu ripreparato per studiarlo più attentamente in riguardo alla reazione di Anderson.

Ottenuto da una soluzione concentrata di fenilguanazolo nell'acido cloridrico e cloruro platinico, venne poi cristallizzato dall'acido cloridrico di media concentrazione e si ebbe così in lunghi aghetti lamellari giallo-aranciati. Contiene due molecole d'acqua di cristallizzazione che perde a 100°.

Gr. 1,119 di sostanza seccata all'aria persero gr. 0,545 di acqua.

Gr. 0,398 di sostanza seccata all'aria dettero g. 0,0975 di platino.

E su 100 parti:

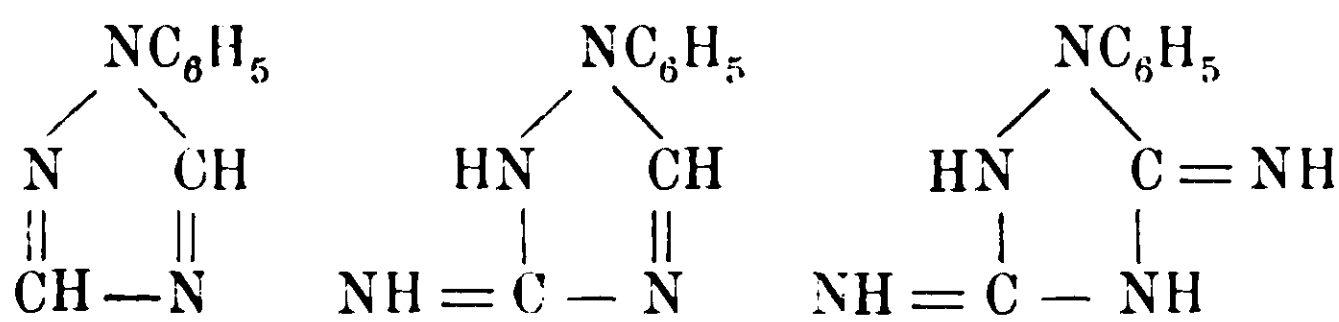
	trovato	calc. p. $(C_8H_9N_5.HCl)_2PtCl_4, 2H_2O$
H_2O =	4,87	4,52
Pt =	24,42	24,45

([1]) Gazz. chim. ital. 1894, p. I, 489.

([2]) Gazz. chim. it. 1891, p. II, 141.

Questo cloroplatinato si scioglie facilmente nell'acqua, ma la soluzione bollita per molto tempo non perde due molecole di acido cloridrico come i cloroplatinati delle basi triazoliche, si ha invece annerimento per riduzione di platino. Non ha un punto di fusione determinato, ma annerisce lentamente. Una certa quantità scaldata a 170° per diverse ore non perse di peso, soltanto a 180° per una giornata perse circa 12 p. % di peso. Si potè verificare però che la diminuzione di peso non era dovuta a perdita di solo acido cloridrico ma a più profonda decomposizione di una parte di esso. Infatti il prodotto era annerito e da esso con acido cloridrico si potè estrarre quella parte di cloroplatinato che ancora non si era alterato.

Se si confrontano le formule:



feniltriazolo fenilimidotriazolina fenilguanazolo

si vede come il comportamento dei loro cloroplatinati in riguardo alla reazione di Anderson stia in relazione colla costituzione. Infatti il cloroplatinato di feniltriazolo (1) perde facilmente due molecole di acido cloridrico coll'acqua e quattro col calore, quello della fenilimidotriazolina (2) che ha un solo doppio legame nel nucleo ne perde due molecole ma con un po' più di difficoltà; infine il fenilguanazolo dove non si hanno più doppi legami e che rappresenta perciò un derivato del tetraidrotriazolo dà un cloroplatinato che non mostra più la reazione di Anderson.

II. Parte.

Sull'imidurazolo

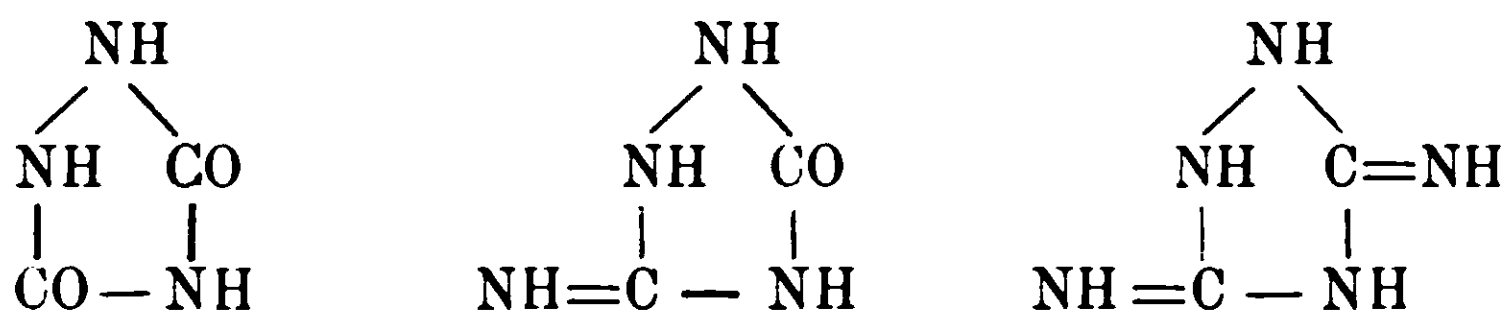
Il -guanazolo e l'urazolo sono due sostanze dello stesso tipo, benchè di proprietà molto differenti. Essi derivano dallo stesso nucleo

(1) Andreucci, Ricerche eseguite nell'Istituto chimico di Roma, 1891.

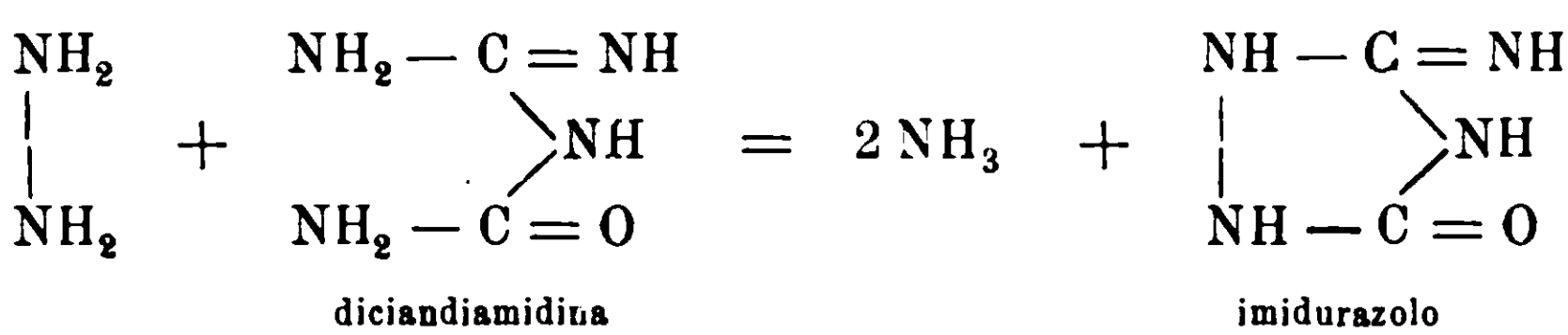
(2) Cuneo, Gazz. chim. it. XXIX, p. I, 12.

pentagonale a tre atomi di azoto e due di carbonio, ma differiscono inquantochè nell'urazolo vi sono due carbonili (C : O), mentre nel guanazolo si hanno due carboimidili (C : NH). Come è noto l'urazolo può derivarsi da due molecole di urea e una di idrazina ed ha funzione di acido; la formazione del guanazolo invece deriva da due molecole di guanidina e una di idrazina e il prodotto ha caratteri basici.

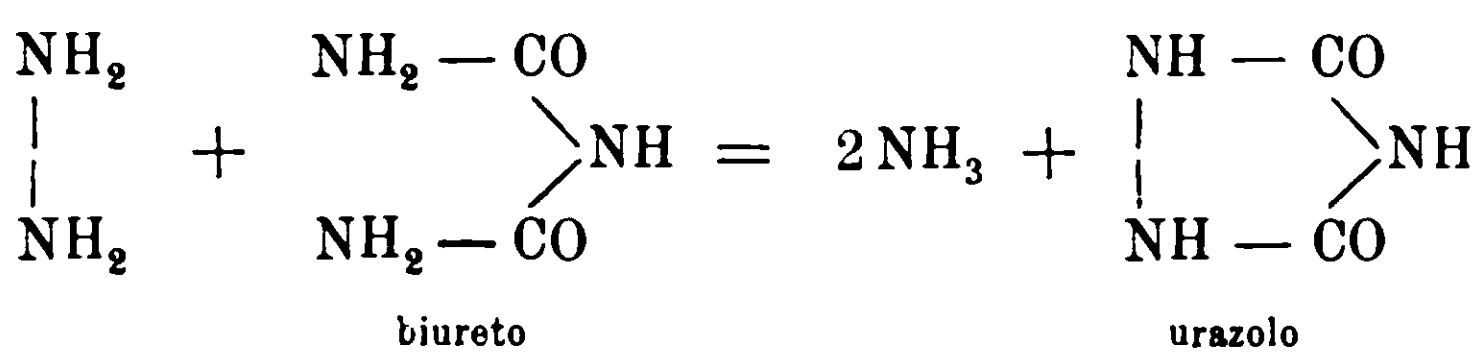
Era interessante conoscere un composto intermedio che corrispondesse in parte al guanazolo e in parte all'urazolo, che avesse cioè un carbimidile e un carbonile o in altri termini che risultasse dalla condensazione di una molecola di guanidina, una di urea e una di idrazina.



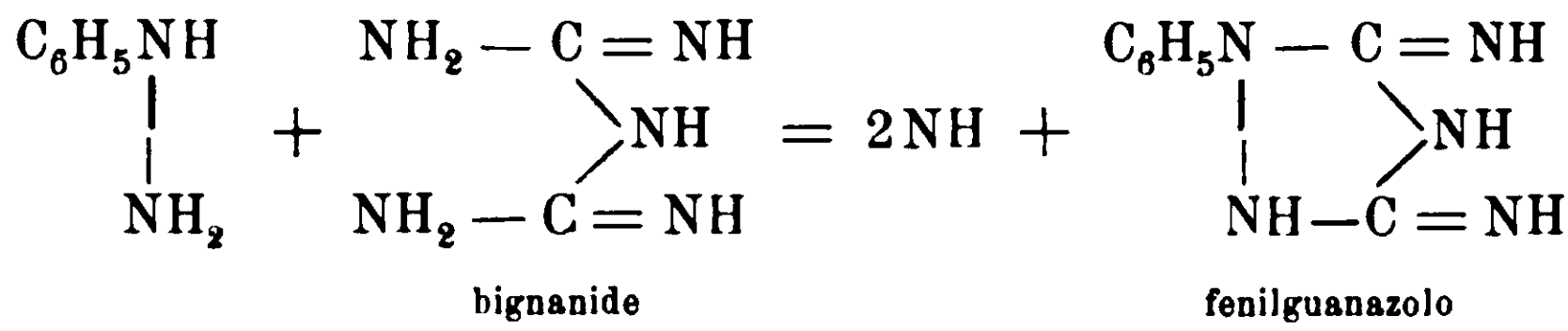
A questo nuovo composto a cui spetta il nome di imidurazolo si sono rivolte le nostre ricerche e siamo riusciti ad ottenerlo con due metodi differenti, i quali ci dànno ragione della sua costituzione. L'uno consiste nell'azione del cloridrato di diciandiamidina sul monocloridrato di idrazina.



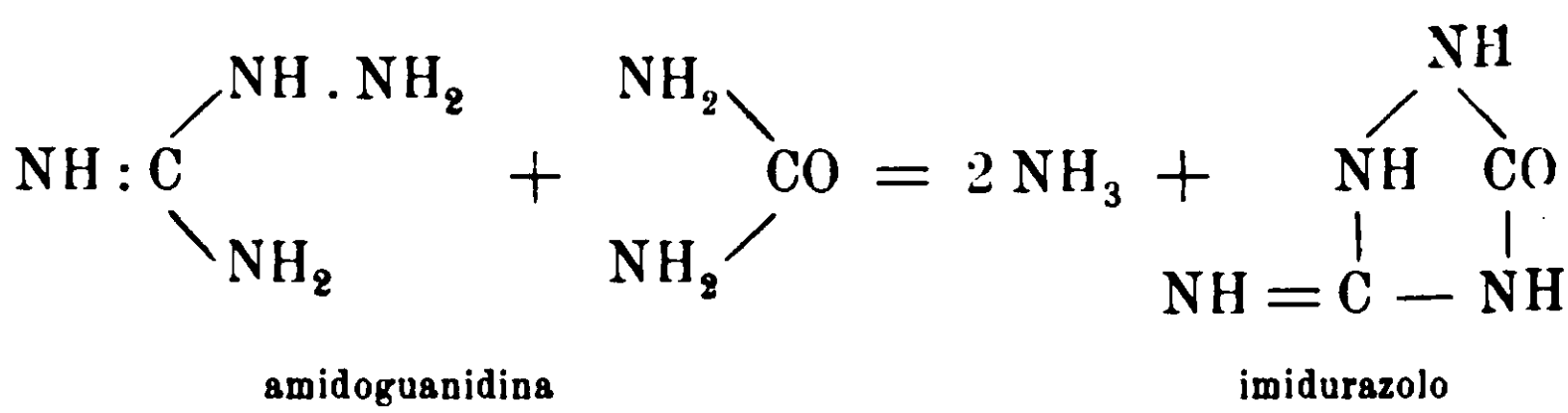
e questo modo di formazione può paragonarsi perfettamente a quello dell'urazolo (l. c.) coi sali di idrazina e il biureto.



come anche può paragonarsi alla formazione del fenilguanazolo col cloridrato di fenilidrazina e la biguanide [1].



L'altro metodo di preparazione dell'imidurazolo consiste nel fare agire l'urea sopra il cloridrato di amidoguanidina; ossia si prende il prodotto che rappresenta già il derivato di una molecola di idrazina e di una di guanidina e si chiude il nucleo per mezzo dell'urea.



Fra le due preparazioni la più pratica è la prima perchè dà maggior quantità di prodotto più facilmente purificabile e si compie con sostanze che sono più alla mano. Un altro modo di formazione potrebbe esser dato dall'azione della semicarbazide sulla guanidina, ma non fu tentato giacchè in altre reazioni consimili abbiamo visto che la guanidina si presta poco.

Azione del cloridrato di diciandiamidina
sopra il monocloridrato di idrazina.

Gr. 10 di monocloridrato di idrazina e gr. 20, 21 di cloridrato di diciandiamidina (quantità equimolecolari) mescolati intimamente furono fatti reagire in un palloncino scaldato a bagno di acido solforico. A 50°, segnati da un termometro immerso nella miscela, si ha una parziale fusione; a 140° la massa completamente

[1] Pellizzari, Gazzetta chim. ital.

liquida gonfia considerevolmente per forte sviluppo di ammoniaca e nello stesso tempo per spontaneo riscaldamento dovuto alla reazione il termometro sale rapidamente verso 210°. A questo punto la massa fusa si solidificò e la temperatura ridiscese lentamente a 150° benchè si fosse ripreso a scaldare il palloncino: il riscaldamento fu seguitato a 150°-160° per circa mezz'ora e si osservò durante questo tempo un continuato sviluppo d'ammoniaca.

La massa fusa raffreddata è di colore bianco, d'aspetto cristallino. Trattata con acqua bollente si scioglie bene ad eccezione di una certa porzione polverulenta che descriveremo nella III parte di questo lavoro col nome di *imidurazo-imidurazolo*.

La soluzione limpida, leggermente gialla, di reazione acida alle carte, concentrata a poco volume, depone una discreta quantità di sostanza di colore giallognolo in piccole masse globulari dure. Dalle acque madri per ulteriore concentrazione si ricavò ancora un po' dello stesso prodotto misto a cloruro ammonico e seguitando a concentrare si separò soltanto del sale ammonico. La sostanza ottenuta venne cristallizzata diverse volte dall'acqua leggermente acidulata con acido acetico e si ottenne purissima in piccoli cristalli aghiformi bianchi fusibili a 285°. Essa è l'imidurazolo come lo dimostrano le seguenti analisi.

Gr. 0,3579 di sostanza seccata a 100° dettero gr. 0,3105 di anidride carbonica e gr. 0,1291 di acqua.

Gr. 0,1133 di sostanza dettero 56,4 c.c. d'azoto a 28° e 758 mm.

E in parti centesimali:

	trovato	calcolato per $C_2N_4H_4O$
C =	23,96	24,00
H =	3,98	4,00
N =	56,27	56,00

Azione dell'urea sopra il cloridrato di amidoguanidina.

Gr. 3 di urea e gr. 7, 30 di cloridrato di amidoguanidina mescolati intimamente furono fatti reagire in un palloncino scaldato a bagno di acido solforico.

A 80° la miscela presenta dei punti fusi con leggero sviluppo di

ammoniaca che a 140° si fa più forte e a 160° la massa è completamente fusa, spumeggiante per la molta ammoniaca che si sviluppa. A questo punto si cessò di riscaldare e a misura che la massa fusa si raffreddava diventava vischiosa e in ultimo rimase solida, dura, gialliccia. Si scioglie completamente nell'acqua e per riottenerla cristallizzata si acidulò leggermente con acido acetico e si concentrò e così si ottenne l'*imidurazolo* nei soliti cristallini riuniti in aggregati sferici un po' giallognoli: le acque madri concentrate dettero ancora un po' di prodotto misto a cloruro ammonico. L'imidurazolo così ottenuto fu purificato cristallizzandolo dall'acqua e decolorandolo col carbone animale e si ebbe in aghetti bianchi fs. 285° e corrispondenti in ogni loro proprietà a quelli ottenuti colla diciandiamidina.

Gr. 0,2462 di sostanza dettero gr. 0, 220 di anidride carbonica e gr. 0,0886 di acqua.

Gr. 0,1271 di sostanza dettero 50 c. c. d'azoto a 16° e 761 mm.

E in parti centesimali:

	trovato	calcolato
C =	24,37	24,00
H =	3,99	4,00
N =	55,83	56,00

L'imidurazolo è discretamente solubile nell'acqua, insolubile nell'alcool, nell'etere, nel solfuro di carbonio e nella benzina. Per la sua costituzione intermedia, come si è detto, fra l'urazolo e il guanazolo mostra leggere proprietà acide e basiche, perciò si scioglie facilmente nei liquidi alcalini e negli acidi minerali anche diluiti, ma nè colle basi nè cogli acidi forma dei sali ben definiti. Riduce il nitrato d'argento ammoniacale e dà col cloruro ferrico una colorazione rossa come fanno l'urazolo e il guanazolo.

Diacetilimidurazolo

$$C_2N_4H_2O(C_2H_3O)_2$$

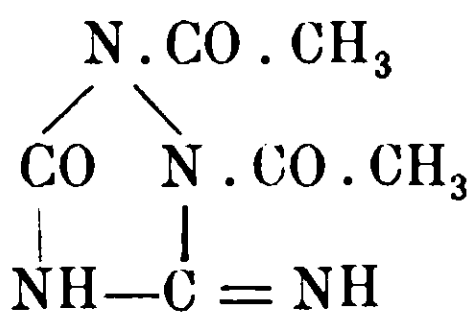
L'imidurazolo trattato a caldo con un eccesso di anidride acetica lentamente si scioglie e facendo bollire la soluzione per circa

mezz'ora si separa una sostanza solida che è il derivato diacetilico. Raccolto alla pompa e lavato coll'alcool fu poi seccato a 100°. A 300° non è ancor fuso, ma fonde scaldato sulla lamina di platino. È facilmente solubile nell'alcool bollente da cui cristallizza in piccoli aghi setacei.

Gr. 0,1292 di sostanza dettero 33,4 c. c. d'azoto a 11° e 744 mm.

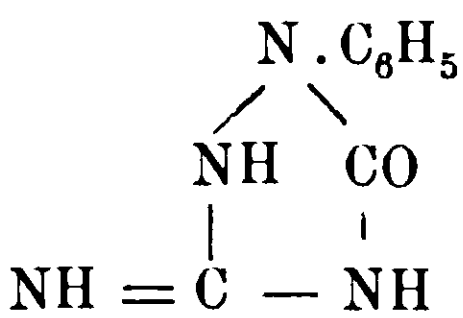
	trovato per °/₀	calc. per $C_2N_4H_2O(C_2H_3O)_2$
N =	30,39	30,43

Riguardo alla sua costituzione, considerando che gli idrogeni sostituibili coll'anidride acetica sono soltanto due è logico ammettere che siano quelli del residuo idrazinico, il quale rappresenta certamente la parte più basica della molecola e perciò verrebbe rappresentato dalla seguente formula:



ciò inoltre sta in relazione col fatto constatato dal Dott. Cuneo [1] che l' urazolo dà esso pure un derivato diacetilico nel quale i due acetili si trovano appunto nel residuo idrazinico. Il diacetilimidurazolo si scioglie nell' acqua calda e per prolungata ebollizione si saponifica sviluppando acido acetico.

Fenilimidurazolo.



Siccome dell'urazolo e del guanazolo si conoscono parecchi derivati e specialmente quelli fenilici furono i più studiati perchè pri-

[1] Annali di chim. e farmacologia XXV.

mi ad essere stati ottenuti, così per completare il quadro di questi composti onde meglio ne trasparisca l'analogia e le relazioni sì per le proprietà come per i metodi di formazione, ci parve utile di ottenere anche il fenilimidurazolo.

Le reazioni colle quali si potè arrivare al composto cercato sono le seguenti che descriveremo mano a mano.

Azione dell' urea sul cloridrato di fenilamidoguanidina.

Gr. 8 di urea e gr. 12 di cloridrato di fenilamidoguanidina (anilguanidina Gazz. chim. ital. 1891), furono polverizzati e mescolati intimamente, quindi la miscela indrodotta in un palloncino venne scaldata a bagno di acido solforico. La massa assunse dapprima una colorazione rossastra: a 100° era fusa completamente con leggero sviluppo d'ammoniaca, aumentando la temperatura gradatamente a 160° la colorazione era rosso bruna e quantunque lo sviluppo d'ammoniaca fosse abbondantissimo purnonostante si arrivò fino a 200° e si mantenne così per circa un'ora. Così lo sviluppo d'ammoniaca andò diminuendo e il colore del prodotto prima molto scuro si fece più chiaro. Per raffreddamento rimase una massa vetrosa e da essa si estrasse il fenilimidurazolo mediante l'acqua bollente, nella quale è discretamente solubile. Fu purificato con ripetute cristallizzazioni dall'acqua e in tal modo si ottenne in cristalli minuti aghiformi, bianchi, lucenti, fusibili a 272°.

Gr. 0,218 di sostanza dettero gr. 0,438 di anidride carbonica e gr. 0,102 di acqua.

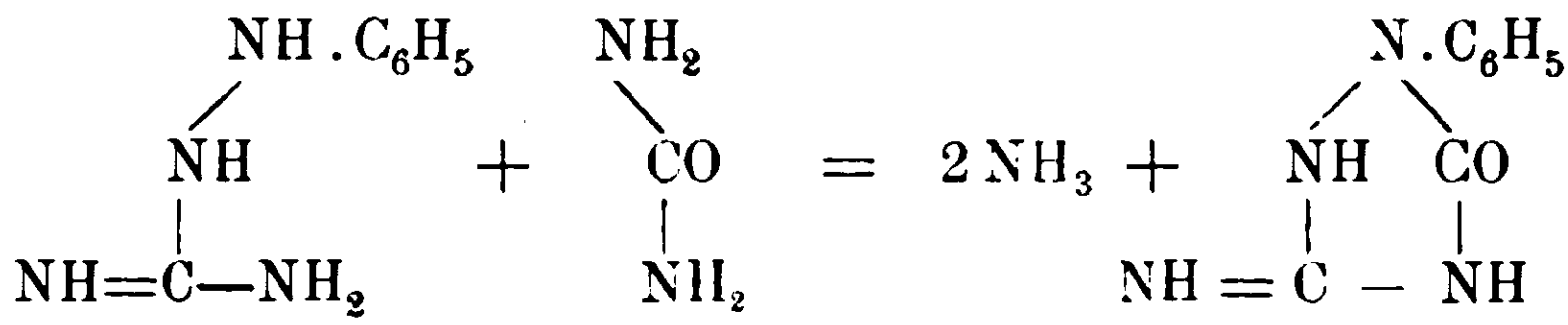
Gr. 0,178 di sostanza dettero 49 c. c. di azoto a 22° e 754 mm.

E in parti centesimali:

	trovato	calcolato
C =	54,56	54,54
H =	5,10	4,54
N =	31,78	31,81

La reazione avvenuta può esprimersi col seguente schema, il quale ci dà ragione della formula ammessa, cosa che facciamo no-

tare, giacchè può esistere un fenilimidurazolo isomerico per scambiata posizione dei gruppi carbonile e carbimidile.



Il fenilimidurazolo è discretamente solubile nell'acqua a caldo, poco a freddo, pure poco nell'alcool ed è insolubile nella benzina, nel cloroformio e nella ligroina. La soluzione acquosa reagisce leggermente acida alle carte di tornasole. Le proprietà acide del fenilimidurazolo sono del resto abbastanza manifeste, giacchè si scioglie nella potassa e riprecipita cogli acidi.

Il sale argentico $C_6H_5C_2N_4OH_2Ag$ fu ottenuto sciogliendo il fenilimidurazolo in acqua calda acidulata con acido nitrico, ed aggiungendo il nitrato d'argento. Per raffreddamento si separò il sale in cristallini lucidi trasparenti che furono raccolti e asciugati fra carta senza lavarli coll'acqua, altrimenti si alterano.

Gr. 0,615 di sale argentico seccato a 100° dettero gr. 0,234 di argento.

	trovato per %	calcolato
Ag =	38,04	38,16

Coll'ammoniaca il fenilimidurazolo non forma un sale stabile, ma è certo che in esso è molto più solubile che nell'acqua. Come l'imidurazolo mostra esso anche proprietà leggermente basiche.

Cloridrato di fenilimidurazolo $C_6H_5C_2N_4H_3O, HCl, H_2O$. Nell'acido cloridrico diluito e caldo il fenilimidurazolo si scioglie facilmente ma per raffreddamento cristallizza inalterato. Se invece si adopra l'acido cloridrico concentrato, allora si ottengono dei cristalli bianchi aghiformi di cloridrato. Essi vennero raccolti lavati con acido cloridrico concentrato e seccati sulla calce.

Gr. 0,120 di sostanza col metodo di Volhard consumarono 5,2 c.c. di soluzione $\frac{N}{10}$ di nitrato d'argento, corrispondenti a grammi 0,01846 di cloro.

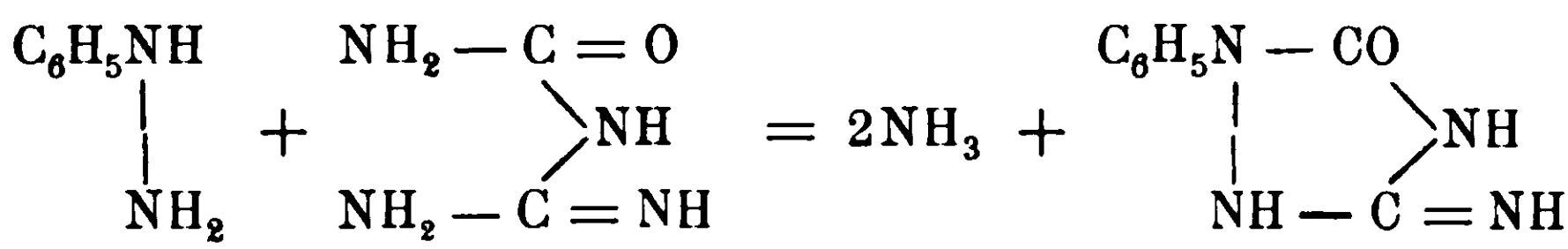
	trovato per %	calcolato
Cl =	15,38	15,40

La determinazione quantitativa dell'acqua non potè farsi direttamente perchè nella stufa oltre l'acqua va via lentamente anche l'acido cloridrico.

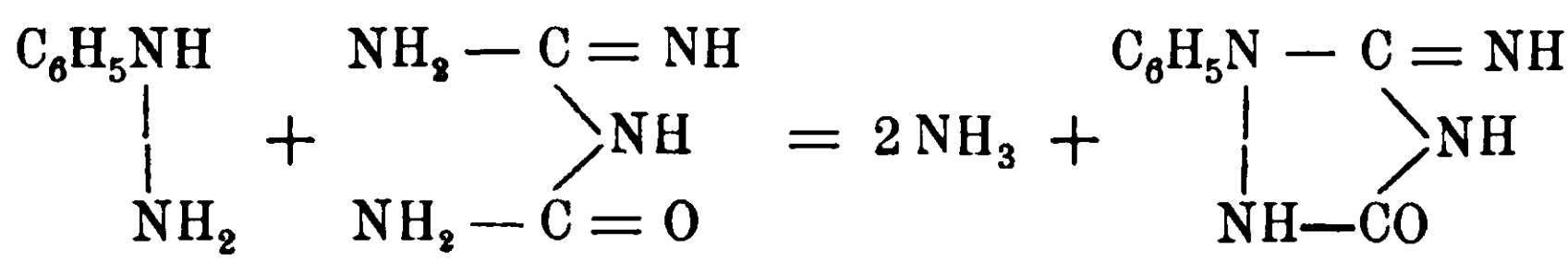
La dissociazione del cloridrato si compie del resto rapidamente coll'acqua ed è perciò che bisogna lavarlo con acido cloridrico concentrato.

Azione della diciandiamidina sulla fenilidrazina.

Un altro modo per ottenere il fenilimidurazolo consiste nel fare agire la diciandiamidina sulla fenilidrazina analogamente a quanto si fece per ottenere l'imidurazolo. In questo caso però la reazione poteva avvenire coi due seguenti schemi:



oppure:



Nel primo caso si doveva ottenere un prodotto eguale a quello ottenuto nella reazione precedente descritta, nel secondo caso si sarebbe ottenuto un isomero.

Gr. 4 di cloridrato di fenilidrazina e gr. 6 di cloridrato di diciandiamidina mescolati intimamente e indrodotti in una bevuta furono scaldati nel solito modo. La massa comincia a fondere a 130° e a 180° la reazione si manifesta con forte sviluppo d'ammoniaca; si continuò a scaldare gradatamente fino a 220° e si mantenne quella temperatura circa per un quarto d'ora. Il prodotto raffreddato è duro, fragile, di color giallognolo; fu sciolto nell'ac-

qua calda da cui si separò come prima cristallizzazione un po' di cloridrato di fenilidrazina che non aveva preso parte alla reazione: il liquido concentrato dette poi il fenilimidurazolo nei soliti bei aghetti bianchi, i quali purificati con una nuova cristallizzazione dall'acqua e con un po' di carbone animale fondevano a 272° e si mostrarono in tutto eguali a quelli ottenuti dalla fenilamidoguanidina e urea.

Gr. 0,3571 di sostanza dettero gr. 0,7133 di anidride carbonica e gr. 0,1464 di acqua.

Gr. 0,1025 di sostanza dettero 28,2 c. c. di azoto a 26° e 759 mm.

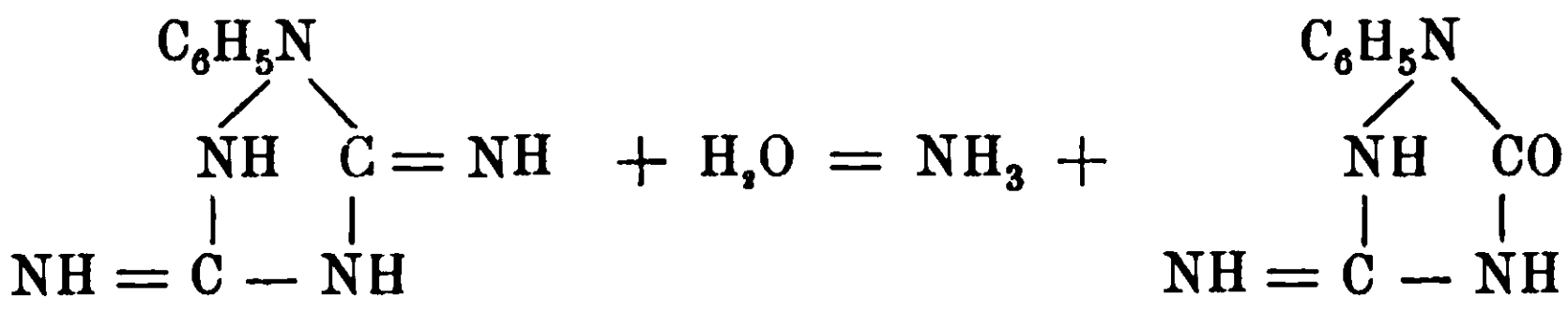
E su 100 parti:

	trovato	calcolato
C =	54,49	54,54
H =	4,55	4,54
N =	31,34	31,81

Nel prodotto ottenuto dalla reazione abbiamo cercato con ogni cura se insieme al fenilimidurazolo conosciuto non vi fosse, anche in piccola quantità, l'altro isomero, ma non ci fu dato rintracciarlo. Per ottenerlo abbiamo tentata la reazione fra il cloridrato di guanidina e la fenilsemicarbazide ma i due prodotti non reagiscono. Una reazione che non abbiamo tentata ma che darebbe maggiori speranze di un favorevole risultato sarebbe l'azione dell'urea sull'amidofenilguanidina [1] isomera della feuilamidoguanidina.

Azione della potassa sul fenilguanazolo.

Un terzo modo di ottenere ii fenilimidurazolo consiste nel fare agire la potassa sul fenilguanazolo in autoclave. La reazione si compie secondo la seguente equazione:



[1] Gazz. chim. ital., t. XXVI, parte II, 1896. p. 179.

Anche in questo caso avrebbesi potuto ottenere l'altro isomero, perchè la potassa poteva agire tanto sull'uno come sull'altro carboimidile. Il prodotto ottenuto fu sempre lo stesso ed identico al solito fenilimidurazolo già ottenuto. Abbiamo anche tentato se per un'ulteriore azione della potassa sul fenilimidurazolo si poteva trasformare l'altro carbimidile in carbonile ed arrivare così al fenilurazolo, ma abbiamo avuto invece una profonda rottura della molecola.

Il fenilguanazolo è una sostanza molto stabile, però colla potassa al 20 $^0/_0$ bollendo a ricadere per 24 ore, una piccola quantità si riesce a trasformarla in fenilimidurazolo. Meglio avviene la trasformazione in autoclave nelle seguenti condizioni: gr. 5 di fenilguanazolo con soluzione di potassa al 20 per $^0/_0$ furono scaldati per 7-8 ore a 160-170^0. Si ebbe una soluzione limpida di forte odore ammoniacale, la quale saturata con acido cloridrico lasciò cristallizzare il fenilimidurazolo che fu raccolto e ricristallizzato dall'acqua adoprando un pò di carbone animale. Così si ebbe in bei aghi bianchi fs. a 273^0 identici a quelli delle precedenti preparazioni.

gr. 0,1537 di sostanza dettero 43 cc. di azoto a 26^0 e 760 mm.

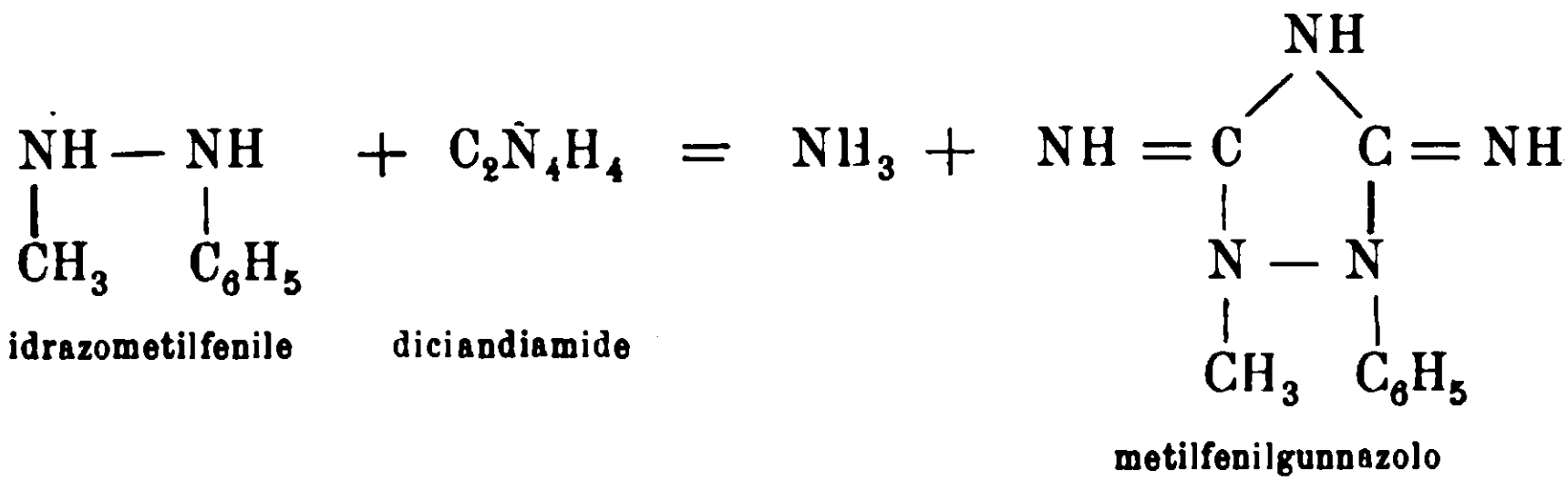
	trovato p. $^0/_0$	calcolato
N =	31,91	31,81

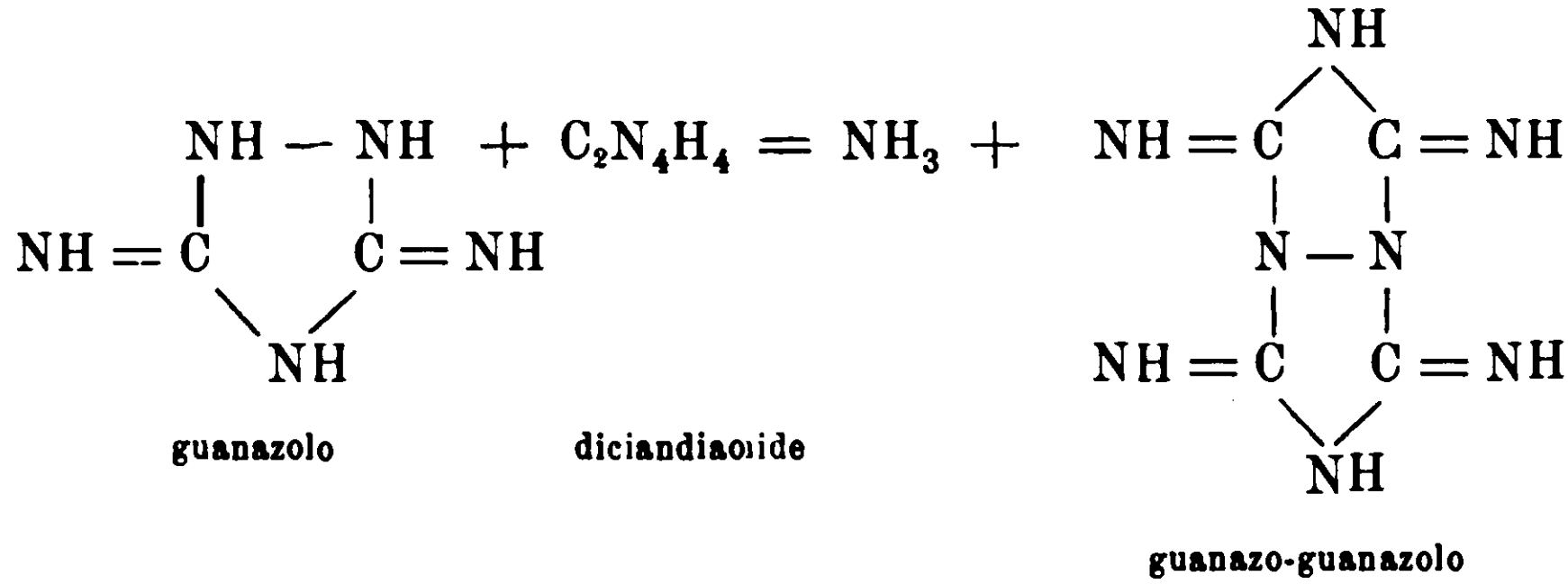
III. Parte.

Prodotti di condensazione del guanazolo.

Il guanazolo, che si ottiene per l'azione della diciandiamide sul cloridrato di idrazina, considerato nella sua formula imidica [1] rappresenta una idrazina secondaria simmetrica del tutto paragonabile all'idrazometilfenile (metil-fenilidrazina simm.). E come su questa agisce la diciandiamide formando il metilfenilguanazolo [2], così pure agisce sul guanazolo, formando col residuo idrazinico (NH — NH) un altro gruppo guanazolico.

[1] Gazz. chim. it., Vol. 24, p. 481, 1894.
[2] Idem, pag. 483.



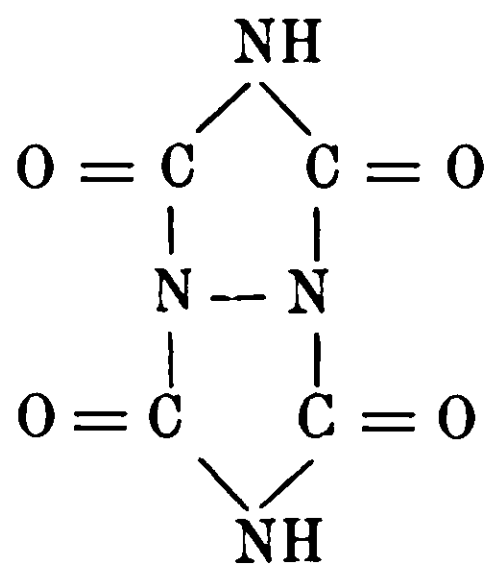


Questa reazione fu da noi eseguita facendo bollire a lungo in soluzione acquosa concentrata il monocloridrato di guanazolo e la diciandiamide. Più semplicemente si può ottenere il guanazo-guanazolo col monocloridrato di idrazina (1 molecola) e la diciandiamide (2 molecole). In tal caso la reazione si compie in due fasi: nella prima le sostanze reagiscono molecola a molecola e danno il guanazolo e su questo nella seconda fase agisce l'altra molecola di diciandiamide nel senso della reazione sopra scritta [1].

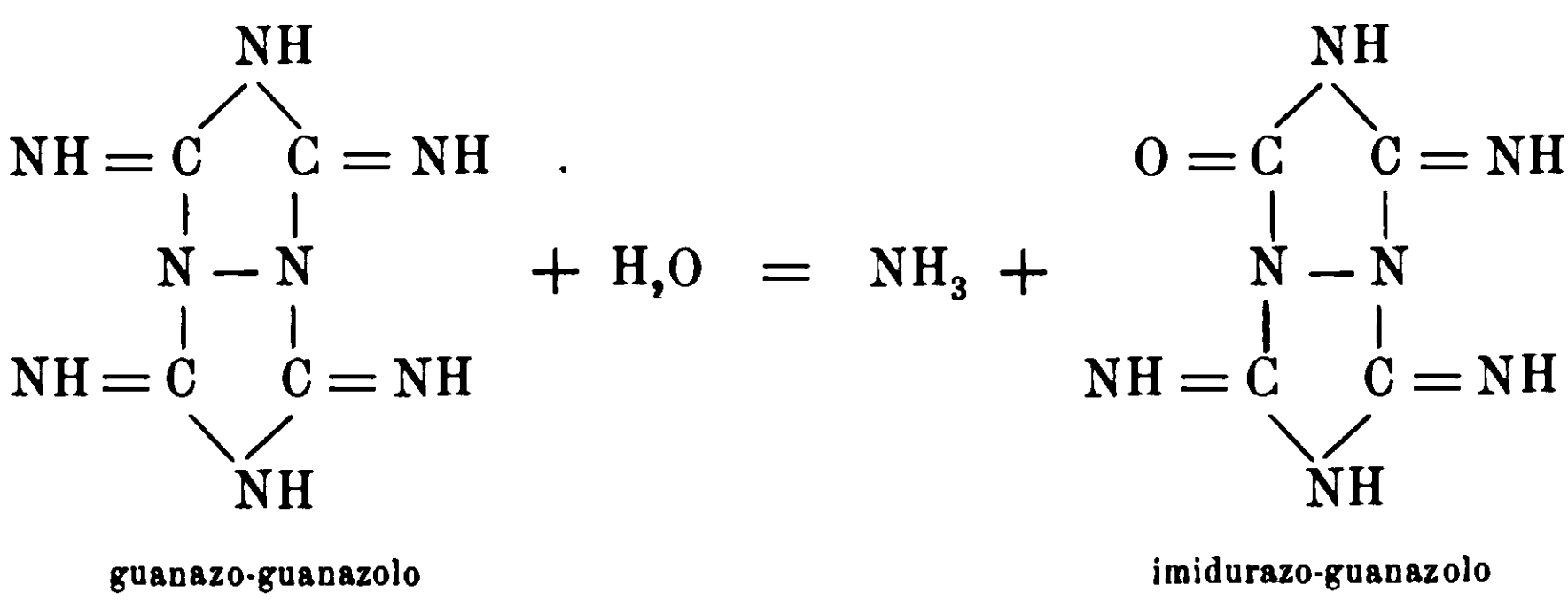
Se partendo dal guanazo-guanazolo immaginiamo di sostituire grado a grado il gruppo *carbimidile* (C = NH) col gruppo *carbonile* (C = O), si ha una serie di diversi termini, la quale terminerebbe colla sostituzione completa, rappresentata dall'ipotetico *urazo-urazololo.*

[1] Nella mia memoria sul guanazolo Gazz. chim. it. XXIV a pg. 491, scrivevo di aver provato dapprima la reazione fra la diciandiamide e i sali d'idrazina in quantità eqaimolecolari, mettendomi nelle stesse condizioni nelle quali avevo ottenuto i derivati alchilici del guanazolo e aggiungevo che « la reazione per riscaldamento a secco della miscela, av« viene però con tale energia che si formano diversi prodotti secondari fra cui una so« *stanza bianca* polverulenta insolubile il cui studio fu allora abbandonato. „ Essa è niente altro che il guanszo-guanazolo.

G. P.



che non potè essere preparato per quanto si sia ripetutamente provato a fare agire il biurete ed anche l' urea sopra l' urazolo. Siamo invece riusciti a preparare tre termini intermedi della serie, uno partendo dal guanazo-guanazolo, gli altri due per sintesi. La trasformazione dei *carbimidili* in *carbonili* è noto che può ottenersi per azione dell'acqua alcalina o acidulata, così ad esempio si può passare dalla guanidina all'urea e dalla melammina all'ammellina, all'ammellide e infine all'acido cianurico. Così noi tentando un simile passaggio, siamo riusciti per mezzo dell'acido cloridrico a trasformare il guanazo-guanazolo in un composto che ha un *carbonile* in luogo di un *carbimidile* e che chiameremo imidurazo-guanazolo, giacchè rappresenta la condensazione del nucleo dell' imidurazolo e del guanazolo.

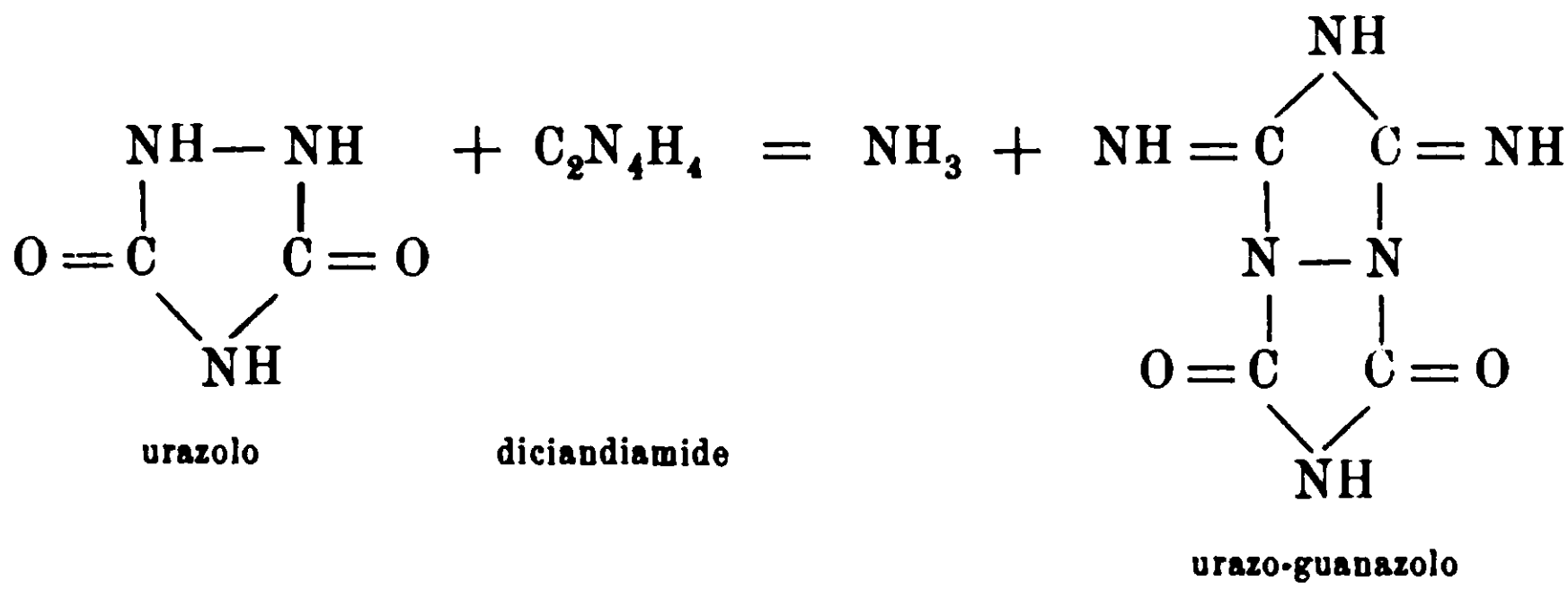


guanazo-guanazolo imidurazo-guanazolo

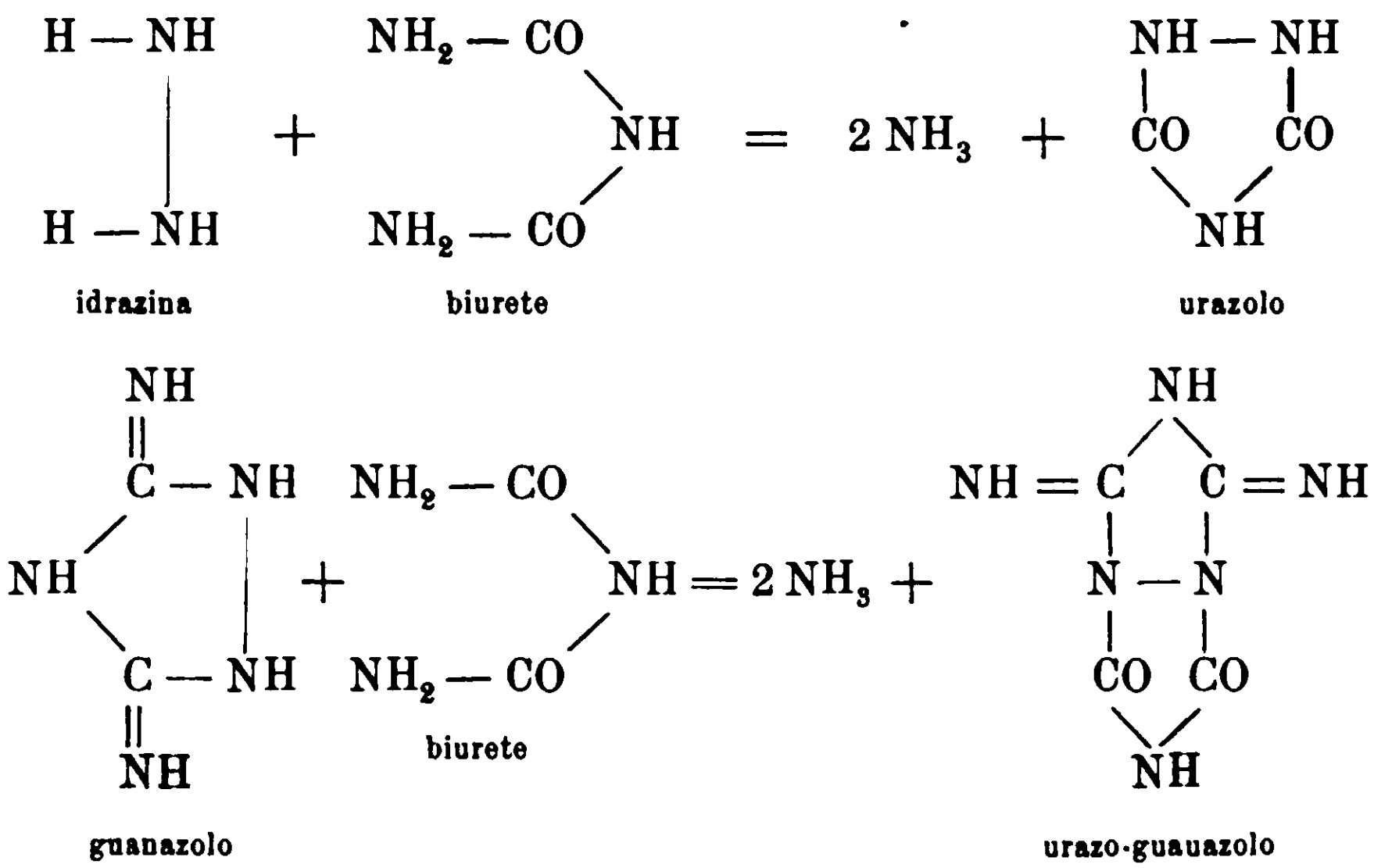
Si poteva sperare che insistendo nella reazione si potesse avere una ulteriore trasformazione di gruppi carbimidilici in carbonili, arrivando così ad altri termini della stessa serie, ma l' esperienza ha dimostrato che invece si rompe la molecola e si hanno quindi dei prodotti di scissione. Del resto questo metodo di ottenere tali composti ci avrebbe lasciati incerti sulla loro costituzione, perchè, se per la sostituzione di un solo gruppo non è possibile l'esistenza

di isomeri, non è così quando i gruppi trasformati sono due; ossia quando si hanno due *carbimidili* e due *carbonili*. Gli isomeri possibili in tal caso son due e noi siamo riusciti ad ottenerli per via sintetica.

L'urazolo [1] che ha una costituzione analoga al guanazolo, agisce anch'esso colla diciandiamide, dando luogo a un prodotto che rappresenta la condensazione di un gruppo urazolico e uno guanazolico.

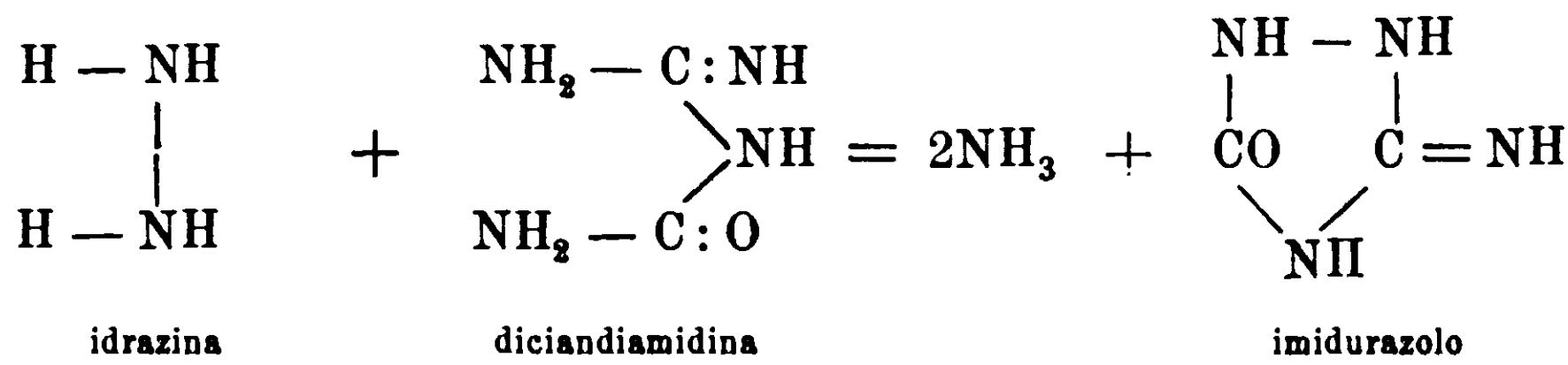


A questa stessa sostanza si potè arrivare per una via inversa cioè costruendo sul guanazolo già formato un nucleo urazolico e ciò si ottenne per azione del biurete sul guanazolo. La reazione è del tutto simile a quella colla quale in questo laboratorio era stato ottenuto l'urazolo per mezzo dell'idrazina e del biurete (l. c.) come apparisce dai due seguenti schemi:

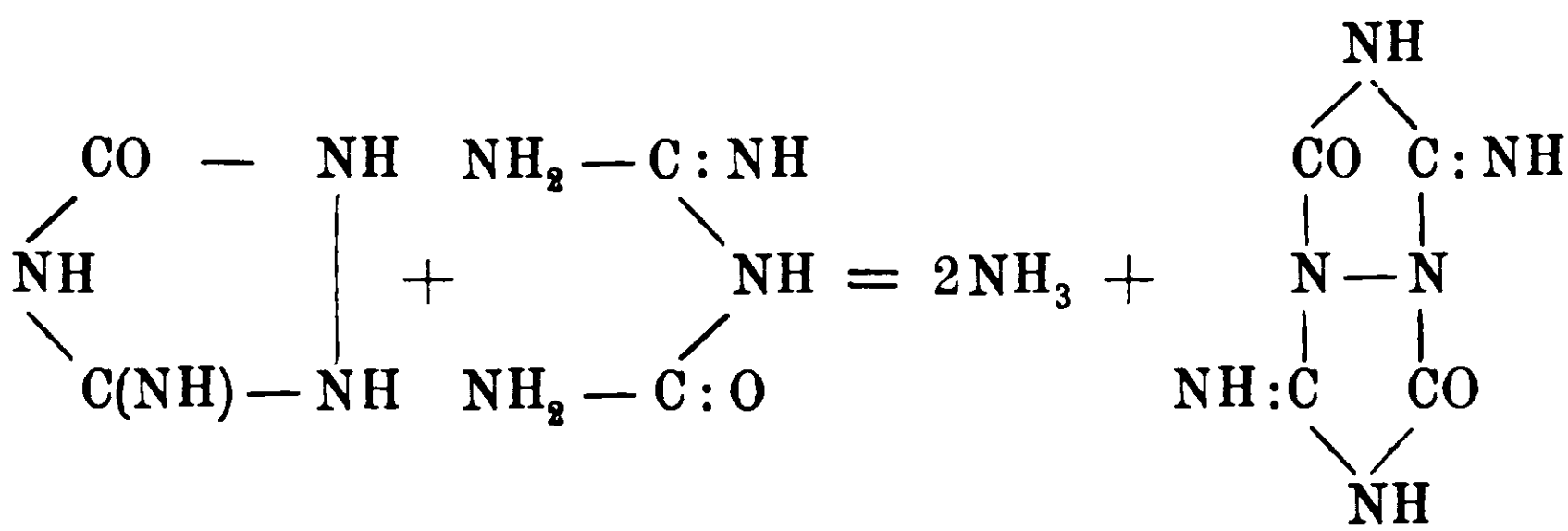


[1] Gazz. chim. it. Vol. 24, p. I, p. 499, anno 1894.

Un isomero dell'*urazo-guanazolo* si ha quando in ciascuno dei due nuclei vi sia un carbonile e un carbimidile, ossia quando il prodotto rappresenti la condensazione di due molecole di imidurazolo. Il prodotto fu perciò chiamato *imidurazo-imidurazolo:* esso fu ottenuto come prodotto secondario nella preparazione dell'imidurazolo (vedi parte II) eppoi preparato partendo direttamente dall'imidurazolo puro. Il suo modo di formazione è del tutto analogo a quello dei prodotti precedenti. Come l'idrazina agendo sulla diciandiamidina dà l'imidurazolo secondo il segnente schema



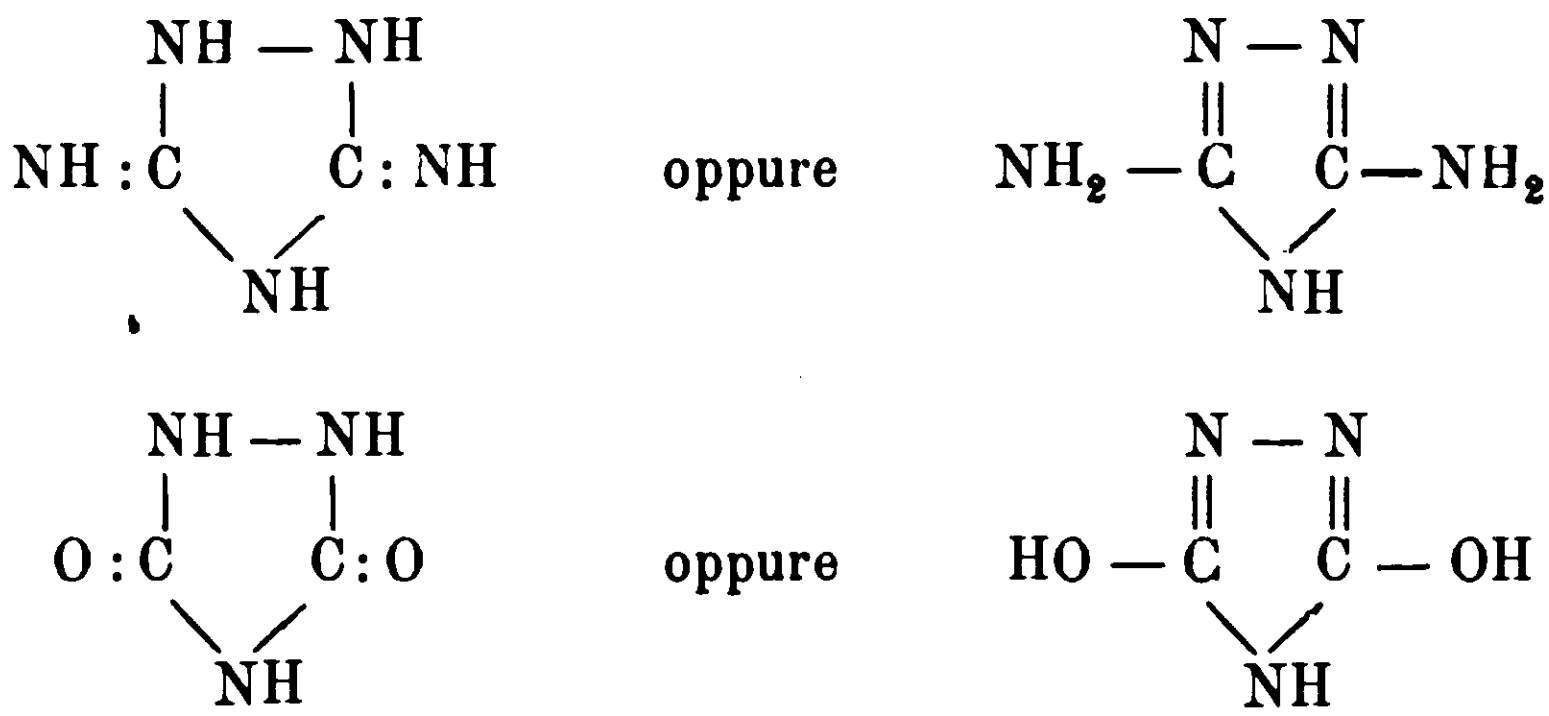
così agendo l'imidurazolo con un'altra molecola di diciandiamidina forma sul residuo idrazinico (NH — NH) un altro nucleo imidurazolico.



Per compiere la serie di questi prodotti manca l'imidurazo-urazolo e l'urazo-urazolo che abbiamo tentato di preparare, il primo per azione dell'urazolo sulla diciandiamidina e l'altro per azione del biurete sull'urazolo, ma non avemmo risultati favorevoli.

Le reazioni da noi eseguite, oltre aver dato luogo a questi prodotti di condensazione hanno un interesse teorico, giacchè confermano la costituzione ammessa fin da principio tanto pel guanazolo che per l'urazolo. Infatti nei precedenti lavori in cui furono descritte queste sostanze si accennò alle due forme tautomeriche, ossidrilica per l'urazolo e amidica pel guanazolo, in cui potevano esistere.

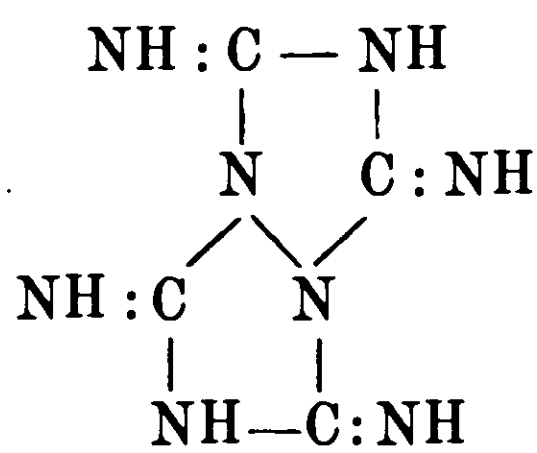
I. II.



Ora le presenti reazioni non sarebbero state possibili colle formule del tipo II ma soltanto con quelle del tipo I giacchè soltanto in queste esiste il gruppo (NH — NH) che dà alle sostanze il carattere di una idrazina secondaria simmetrica e solo per la presenza di questo gruppo si possono spiegare le condensazioni ottenute. Del resto anche i derivati del fenilguanazolo descritti nella prima parte si accordano molto meglio colla formula imidica che con quella amidica secondo la quale il guanazolo dovrebbe considerarsi come diamido-triazolo.

Parte sperimentale.

Guanazo-guanazolo.



Preparandolo dal guanazolo bisogna prima trasformare questo nel monocloridrato (l. c.) e dopo farvi agire la diciandiamide. Noi abbiamo impiegato 7,5 gr. di cloridrato e gr. 12 di diciandiamide, proporzioni equimolecolari, che furono sciolti in poca acqua calda e la soluzione si fece bollire in palloncino aperto per alcune ore,

avendo cura di aggiungere mano a mano dell' acqua per supplire a quella che evaporava. Non è conveniente far bollire coli' apparecchio a ricadere, perchè l'ammoniaca che si sviluppa deve venir scacciata, altrimenti nel liquido alcalino la reazione non prosegue. Durante l'ebullizione si formano in seno alla soluzione delle pagliette tenuissime lucenti di guanazo-guanazolo e quando questo precipitato è abbondante conviene separarlo colla filtrazione per evitare i sussulti e rimettere a bollire le acque madri, dalle quali si ottiene nuovo prodotto. Così ottenuto e lavato abbondantemente è di già puro, ma in ogni modo si può cristallizzarlo da molta acqua bollente dalla quale si ottiene nelle solite laminette piccole, bianche, splendenti.

gr. 0,2195 di sostanza dettero gr. 0,237 di anidride carbonica e gr. 0,075 di acqua;

gr. 0,0905 di sostanza dettero 50,8 cc. di azoto a 11^0 e 755 mm.

E in parti centesimali:

	trovato	calcolato
C =	29,15	28,91
H =	3,74	3,62
N =	67,25	67,46

La preparazione del guanazo-guanazolo, partendo dai sali di idrazina, come si è detto è più semplice e più pratica. Noi l'abbiamo provata col solfato, col mono e col bicloridrato di idrazina in soluzione acquosa, adoprando sempre delle quantità di questi sali corrispondenti a una molecola di idrazina per due molecole di diciandiamide. La reazione avviene per prolungata ebullizione della soluzione acquosa delle due sostanze. Il sale che dà maggior rendimento è il monocloridrato e il prodotto si separa in laminette lucenti del tutto identiche a quelle ottenute col guanazolo.

Per maggior conferma abbiamo fatto una determinazione di azoto col prodotto ottenuto.

gr. 0,1175 di sostanza dettero 65 cc. di azoto a 8^0 e 756 mm.

	trovato %	calcolato
N =	67,35	67,46

Queste preparazioni del guanazo-guanazolo in soluzione acquosa, mentre danno un prodotto molto bello, conducono però ad uno scarso rendimento. Se invece la reazione viene fatta per fusione il prodotto è meno bello ma molto abbondante. Il monocloridrato come il bicloridrato di idrazina si prestano egualmente bene alla reazione, ma il solfato forse per la sua acidità, come prodotto finale, non dà guanazo-guanazolo, ma per massima parte un prodotto di trasformazione che per la difficile purificazione non abbiamo potuto identificare in un modo perfetto, ma che sembra essere urazo-guanazolo. Descriveremo fra le reazioni per fusione quella col monocloridrato di idrazina giacchè nella pratica è la più conveniente.

Gr. 4 di monocloridrato di idrazina e gr. 10 di diciandiamide, dopo di essere stati finamente polverizzati e mescolati furono scaldati in un matraccio immerso in un bagno ad acido solforico. A 100° la miscela comincia a fondere e a temperatura poco più elevata reagisce fortemente con rigonfiamento della massa, forte sviluppo d'ammoniaca e produzione di calore, tanto che un termometro immerso nella miscela sale rapidamente fino a circa 160°. La reazione così si compie rapidamente e rimane una massa solida, dura, leggermente gialla, la quale trattata con acqua si disgrega e lascia indisciolto il guanazo-guanazolo, che fu raccolto e lavato abbondantemente. Si presenta come una polvere bianca indistintamente cristallina ma abbastanza pura, che può essere cristallizzata da moltissima acqua bollente e allora si ottiene sotto forma di pagliette lucenti identiche alle altre.

gr. 0,103 di sostanza non ricristallizzata dettero 59,4 cc. di azoto a 15° e 747 mm.

	trovato %	calcolato
N =	67,23	67,46

Il guanazo-guanazolo non fonde neppure scaldato sulla lamina di platino, ma sparisce lentamente senza carbonizzarsi. Scaldato in un tubetto di vetro sublima in cristalli piccoli aciculari e in parte si decompone. È insolubile nell'alcool e nell'acqua fredda; soltanto nell'acqua bollente si scioglie un poco. Ha funzioni nettamente basiche e perciò si scioglie negli acidi minerali e riprecipita per aggiunta degli alcali.

Dalla soluzione nell'acido cloridrico non si può per evaporazione a caldo ottenere il cloridrato giacchè la base, come si è detto si trasforma in imidurazo-guanazolo perdendo ammoniaca. Trattando la base con acido cloridrico e lasciando evaporare a freddo la soluzione nel vuoto sulla calce fu constatato che una buona parte dell'acido cloridrico si fissa per formare un cloridrato. Questo fatto fu da noi studiato quantitativamente e si vide che dapprima si fissa tanto acido cloridrico corrispondente a un bicloridrato, ma seguitando a tenere il sale sulla calce l'acido cloridrico si stacca lentamente (da 2 a 5 milligrammi il giorno) e non si ha mai un peso costante anche dopo un mese. Ciò indica che il cloridrato è un composto instabile.

Il *cloroplatinato* $(C_4N_8H_6, HCl)_2PtCl_4, 2H_2O$ si ottiene sospendendo il guanazo-guanazolo nell'acqua calda aggiungendo acido cloridrico concentrato goccia a goccia fino a sciogliere lo completamente e quindi il cloruro di platino. Siccome la soluzione riesce così troppo diluita la si evapora sopra un bagnomaria ad un calore di circa 50° per non incorrere nella solita decomposizione della base. Così si ottiene in piccoli prismi di colore aranciato.

gr. 0,414 di cloroplatinato seccato all'aria dettero a 100° gr. 0,0188 di acqua, eppoi per calcinazione gr. 0,1029 di platino.

	trovato %	calcolato
H_2O =	4,54	4,62
Pt =	24,85	25,06

Il *picrato* $C_4N_8H_6, C_6H_3N_3O_7$ si ottenne sciogliendo al solito modo la base nell'acqua calda per aggiunta della quantità appena necessaria di acido cloridrico e quindi vi si versa dell'acido picrico in soluzione acquosa concentrata. Il picrato precipita subito come polvere gialla che fu raccolta, lavata e quindi ricristallizzata dall'acqua, ottenendolo in aggregati sferoidali costituiti di piccolissimi cristalli.

A 270° non è ancor fuso ma leggermente rammollito, scaldato a più alta temperatura sulla lamina di platino fonde decomponendosi. È poco solubile nell'acqua e nell'alcool.

gr. 0,1337 di sostanza dettero 46,2 cc. di azoto a 27° e 756 mm. corrispondenti a gr. 0,0522 di azoto.

	trovato %	calcolato
N =	39,08	38,98

Il guanazo-guanazolo dà un composto col nitrato d'argento come fa il guanazolo e che corrisponde alla formula:

$$C_4N_8H_6, NO_3Ag$$

si ottiene sciogliendo la base in acido nitrico diluito e quindi si aggiunge il nitrato d'argento: è un precipitato bianco insolubile nell'acqua. Qualitativamente si constatò l'acido nitrico e si dosò l'argento.

gr. 0,367 di sostanza seccata a 100° dettero gr. 0,1165 di argento.

	trovato %	calcolato
Ag =	31,74	32,14

Diacetil-guanazo-guanazolo $C_4N_8H_4(C_2H_3O)_2$ si ottiene facendo bollire per circa un'ora una parte della base con 5 parti di anidride acetica. Apparentemente non si nota nessun cambiamento, perchè rimane sempre una sostanza indisciolta la quale ad occhio non sembra che vada modificandosi. Però raccolta dopo un'ora di ebullizione e lavata coll'alcool al saggio qualitativo con acido solforico e alcool mostrò essere un derivato acetilico. Una determinazione d'azoto ci dimostrò che si trattava del diacetil-guanazo-guanazolo.

gr. 0,114 di sostanza dettero 44 cc. d'azoto a 19° e 753 mm.

	trovato %	calcolato
N =	44,84	44,80

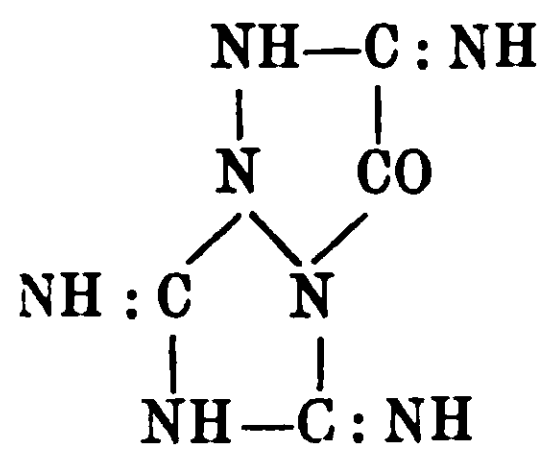
Triacetil-guanazo-guanazolo $C_4N_8H_3(C_2H_3O)_3$ si forma contemporaneamente il precedente, ma rimane in soluzione nell'eccesso di anidride acetica, da cui fu separato per aggiunta di acqua, in forma di polvere bianca.

gr. 0,1090 di sostanza dettero 32,2 cc. d'azoto a 19° e 761 mm.

	trovato %	calcolato
N =	38,89	38,35

Queste due sostanze sono insolubili nell' acqua e scaldate sulla lamina di platino fondono a temperatura elevata e con decomposizione. Si potrebbero formare anche altri acetilderivati giacchè teoricamente sarebbero sostituibili tutt' e sei gli atomi di idrogeno, ma non ci parve la pena di insistere nella reazione.

Imidurazo-guanazolo



Si ottiene sciogliendo il guanazo-guanazolo nell'acqua con quel tanto di acido cloridrico che è necessario e facendo bollire la soluzione a ricadere, fin tanto che una piccola porzione trattata colla potassa non dia un precipitato completamente solubile in eccesso di reattivo. Allora siamo sicuri che tutto il guanazo-guanazolo è trasformato e tirando a secco a b. m. la soluzione e riprendendo con acqua per sciogliere il cloruro ammonico formatosi rimane indisciolto l' imidurazo-guanazolo come polvere bianca cristallina.

gr. 0,235 di sostanza dettero gr. 0,245 di anidride carbonica e gr. 0,0704 di acqua;

gr. 0,148 di sostanza dettero 74,3 cc. di azoto a 18° e 752 mm. corrispondenti a gr. 0,0865 di azoto.

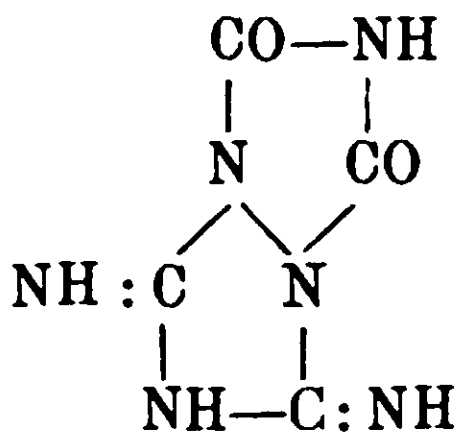
E su 100 parti:

	trovato	calcolato
C =	28,43	28,74
H =	3,32	2,99
N =	58,44	58,68

L'imidurazo-guanazolo è insolubile nell'acqua, si scioglie a caldo negli acidi minerali diluiti e dall' acido cloridrico concentrato si

depongono dei cristalli in aggregati sferoidali di un cloridrato, il quale si dissocia nell'acqua e anche all'aria. Non dà nè un cloroplatinato nè un picrato. Tutto ciò dimostra che le proprietà basiche sono molto deboli in questo composto, mentre invece e a differenza del guanazo-guanazolc, mostra proprietà acide sciogliendosi benissimo nella potassa e riprecipitando cogli acidi minerali. Adoprando acido acetico la precipitazione avviene in forma gelatinosa e così rimane anche dopo molto tempo, adoprando l'acido cloridrico il precipitato subito è gelatinoso ma dopo poco tempo si trasforma in polvere cristallina. Aggiungendo a poco a poco l'acido cloridrico, appena la potassa è saturata si deposita l'imidurazo-guanazolo allo stato gelatinoso, ma appena si aggiunge un eccesso di acido il precipitato si ridiscioglie e subito si separa nuovamente in forma cristallina. Il fenomeno si apprezza benissimo operando su poca quantità di sostanza e non è improbabile che ciò succeda per una momentanea trasformazione del composto in cloridrato e susseguente dissociazione. La soluzione potassica dell'imidurazo-guanazolo dà col nitrato argentico un precipitato fioccoso bianco. Bollito a lungo coll'acido cloridrico si decompone.

Urazo-guanazolo



1.° Metodo di preparazione:

Quantità equimolecolari di urazolo e di diciandiamide ben polverizzati e mescolati vennero scaldati a bagno di acido solforico. A 160° la miscela fonde e reagisce energicamente con sviluppo di ammoniaca rigonfiamento notevole della massa e innalzamento di temperatura, tanto che un termometro tenuto nel palloncino salì rapidamente oltre 210°. Il prodotto solido formatosi fu trattato con acqua calda per disaggregarlo e l'urazo-guanazolo, che rimane indisciotto come polvere bianca, fu ripetutamente lavato

con acqua leggermente acidulata con acido cloridrico per asportare tutte le sostanze estranee. Ben lavato e seccato fu sottoposto all'analisi.

gr. 0,351 di sostanza fornirono gr. 0,367 di anidride carbonica e gr. 0,0908 di acqua;

gr. 0,089 di sostanza dettero 39,6 cc. di azoto a 20° e 756 mm.

E su 100 parti:

	trovato	calcolato
C =	28,51	28,57
H =	2,87	2,03
N =	50,22	50,00

2°. Metodo di preparazione:

Quantità equimolecolari di guanazolo e di biureto si fecero agire nel solito modo. A 140° la miscela comincia a fondere svolgendo ammoniaca, a 165° la reazione si compie energicamente con rigonfiamento e subito la massa prima fluida doventa solida. Il prodotto fu disaggregato con acqua calda e lavato a caldo con acqua acidulata con acido cloridrico: rimase così una polvere bianca perfettamente eguale a quella ottenuta col 1° metodo.

Gr. 0,092 di sostanza dettero 40,8 c. c. di azoto a 12° e 748 mm.

	trovato per %	calcolato
N =	50,40	50,00

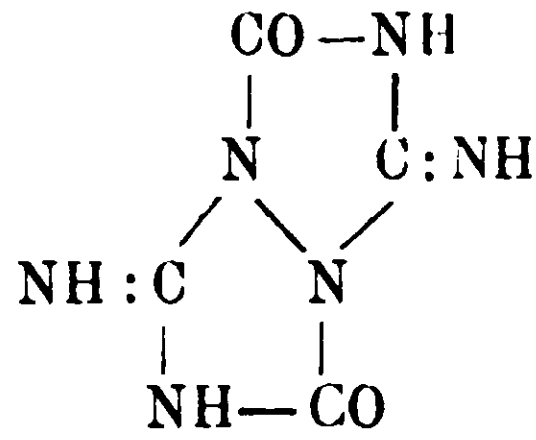
I due metodi di preparazione dànno colla stessa facilità il prodotto, ma è da consigliarsi il primo giacchè è più semplice prepararsi l'urazolo che il guanazolo.

L'urazo-guanazolo è insolubile nell'alcool e nell'acqua; scaldato sulla lamina di platino non fonde ma annerisce un poco e sparisce lentamente; scaldato in un tubetto sublima e in parte si decompone svolgendo ammoniaca.

In questo composto sono assolutamente scomparse le proprietà basiche che si hanno nel guanazo-guanazolo, invece sono manifeste le proprietà acide. Infatti si scioglie benissimo a freddo nella potassa e un po' stentatamente nell'ammoniaca e per aggiunta di

nn acido precipita da queste soluzioni in forma gelatinosa. La soluzione pòtassica dà col nitrato d' argento un precipitato bianco che probabilmente è il sale argentico.

Imidurazo-imidurazolo



Come nella preparazione dèl guanazolo si forma sempre del gnanazo-guanazolo così nella preparazione dell'imidurazolo per azione della diciandiamidina sul cloridrato di idrazina, benchè presi a molecole eguali, si forma sempre un po' di imidurazo-imidurazolo (Vedi II parte). Il rendimento naturalmente è molto maggiore se invece si prende la diciandiamidina in quaniità doppia in modo tale che tutto l'imidurazolo formato reagisca con un'altra molecola di diciandiamidina.

Gr. 9,26 di cloridrato di diciandiamidina e gr. 2 di cloridrato di idrazina, mescolati intimamente furono fatti reagire nel solito modo scaldando la miscela a bagno di acido solforico. A 100° le sostanze cominciarono a fondere e a 160° la massa completamente fusa si rigonfia considerevolmente per abbondante sviluppo di ammoniaca. Il termometro immerso nel palloncino pel calore sviluppato dalla reazione salì rapidamente a circa 210° e a questo punto la miscela fluida doventa di consistenza pastosa, quasi solida. Si continuò a scaldare il bagno per un po' di tempo fra 190-200° e si osservò un continuo sviluppo d'ammoniaca.

La massa fusa raffreddata è bianca, dura, amorfa, polverulenta e fu trattata ripetutamente con acqua bollente per asportare il cloruro ammonico formato e altre impurezze che potevano esserci.

Per provare che effettivamente l'imidurazo-imidurazolo si forma dall'imidurazolo per azione della diciandiamidina abbiamo fatto anche la seguente preparazione:

Gr. 2 di imidurazolo e gr. 2,97 di cloridrato di diciandiamidina, mescolati intimamente furono fatti reagire per riscaldamento in

bagno di acido solforico. A 115° la miscela incomincia a fondere con leggero sviluppo di ammoniaca a 160° la fusione è quasi completa e a questo punto la reazione si fa vivace con rigonfiamento della massa per forte sviluppo d'ammoniaca. Continuando a scaldare fino a 200° e mantenendo questa temperatura per circa un quarto d'ora la reazione si completa e la massa si fa più densa, quasi solida: Il prodotto di colore giallognolo, fu trattato con acqua calda che sciolse il cloruro ammonico lasciando indisciolto l'imidurazo-imidurazolo del tutto eguale a quello ottenuto nella reazione precedente.

La sostanza è insolubile nell'acqua fredda e pochissimo a caldo, scaldata sulla lamina di platino non fonde ma sparisce lentamente dando dei fumi. Si scioglie nella potassa e riprecipita per saturazione cogli acidi in forma gelatinosa come il suo isomero.

Lavata più volte con acqua calda non è del tutto pura come lo mostra la seguente determinazione di azoto.

Gr. 0,1589 di sostanza dettero 68,9 c. c. di azoto a 18° e 755 mm.

	trovato per %	calcolato
N =	48,96	50,00

Fu poi purificata sciogliendola in moltissima acqua bollente acidulata con acido acetico e si ebbe per raffreddamento come polvere bianca indistintamente cristallina, infusibile, solubile nella potassa e riprecipitabile cogli acidi in forma gelatinosa.

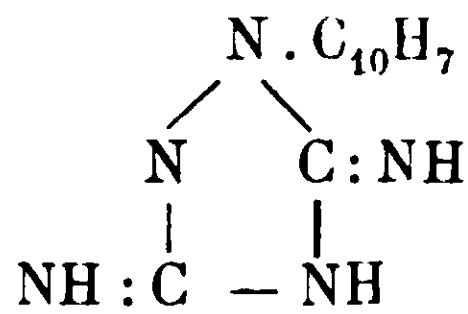
Bollita a lungo colla potassa riduce il nitrato d'argento ammoniacale.

Gr. 0,1438 di sostanza dettero 61 c. c. di azoto a 17° e 754 mm.

	trovato per %	calcolato
N =	49,51	50,00

Appendice.

α - Naftilguanazolo



Nel lavoro che ha per titolo " guanazolo e suoi derivati alchilici „ mentre si trova descritto il β naftitilguauazolo manca l'isomero α ed è perciò che uno di noi (Roncagliolo) per completare la serie ba con successo tentata nuovamente la preparazione riuscendo a superare le difficoltà che si erano incontrate nei primi tentativi.

La reazione fu fatta col solito metodo scaldando a fusione la diciandiamide e il cloridrato di α-naftilidrazina. Quest'ultimo prodotto tal quale ci viene fornito dalle fabbriche è troppo impuro ed è perciò che difficile riusciva la purificazione e separazione del naftilguanazolo che se ne otteneva.

Quantità equimolecolari di diciandiamide e cloridrato di α-naftilidrazina purificato per ripetute cristallizzazioni dall'acqua, vennero scaldate a bagno di acido solforico. A 90° la miscela comincia a fondere e mano a mano che la temperatura cresce la massa rigonfia per sviluppo d'ammoniaca. Fra 140-150° la reazione avviene energicamente con sviluppo di calore tanto che il termometro immerso nel palloncino crebbe subito fino verso 200°.

Fu cessato subito il riscaldamento e il prodotto raffreddato era duro, fragile, di aspetto vetroso e di un colore rosso bruno. Trattato con acqua acidulata per acido cloridrico si sciolse per la massima parte ad eccezione di un po' di residuo resinoso bruno che fu separato per filtrazione.

Il liquido cloridrico giallo-scuro trattato con ammoniaca dette un precipitato gialliccio amorfo, che si raccolse e fu purificato sciogliendolo nell'acqua bollente con del carbone animale per decolorarlo: così poi per concentrazione si ottenne l'α naftilguanazolo cristallizzato, che fu poi ripetute volte cristallizzato dall'acqua ottenendolo con punto di fusione costante a 230°.

Gr. 0,280 di sostanza dettero gr. 0,662 di anidride carbonica e gr. 0,310 di acqua.

Gr. 0,1024 di sostanza dettero 26,7 c. c. d'azoto a 12° e 754 mm.

E in parti centesimali:

	trovato	calcolato
C =	64,66	64,00
H =	4,6	4,88
N =	31,07	31,11

L'α naftilguanazolo è in bei cristalli bianchi aghiformi fs. a 230°, solubili discretamente nell'acqua calda, poco nell'alcool e pochissimo nel cloroformio e nella benzina. — Ha funzioni nettamente basiche e forma cogli acidi dei sali ben cristallizzati.

Cloridrato di α-naftilguanazolo $C_{12}N_5H_{11}$,HCl. Si prepara saturando la base con acido cloridrico concentrato in cui è molto solubile: la soluzione si tira a secco a bagnomaria e si cristallizza il residuo dall'alcool. Si ottiene in cristallini bianchi prismatici fusibili a 273°.

Gr. 0,1305 di sostanza seccata sulla calce, col metodo di Volhard, consumarono 4,9 c. c. di sol $\frac{N}{10}$ di nitrato argentico corrispondente a gr. 0,0174 di Cloro.

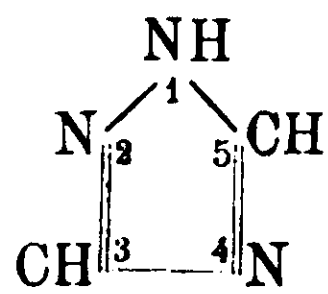
	trovato %	calcolato
Cl =	13,13	13,57

È un sale molto solubile nell'acqua e poco nell'alcool.

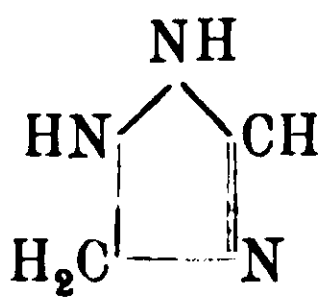
Sciolto in acqua e trattato col cloruro di platino dà un cloroplatinato giallo fioccoso; coll'acido picrico si ha invece un picrato ben cristallizzato.

In quanto ad una nomenclatura più razionale del guanazolo e composti affini a noi sembra che tenendo fermo il nome di triazolo pel nucleo fondamentale al quale si possono tutti riferire e uniformandosi al sistema più comunemente accettato per i derivati del pirrolo e del pirrazzolo, si possa chiamare *di-imidotria-*

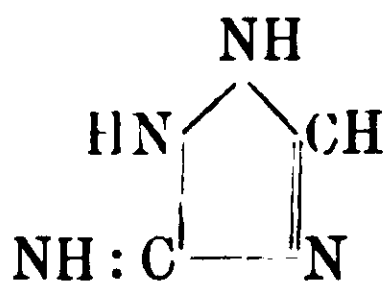
zolidina il guanazolo e *triazolidone* l'nrazolo essendo tutt'e due derivati del tetraidrotriazolo, come l'imidotriazolina e il triazolone rappresentano derivati paragonabili del diidrotriazolo. La correlazione fra i nomi di questi prodotti e la loro costituzione apparisce chiara dal confronto delle formole:



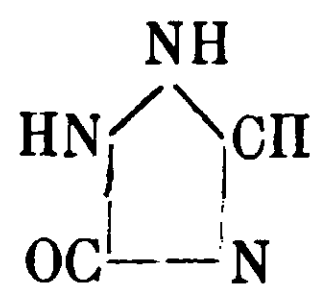
triazolo 1.2.4
o pirrodiazolo 2.4



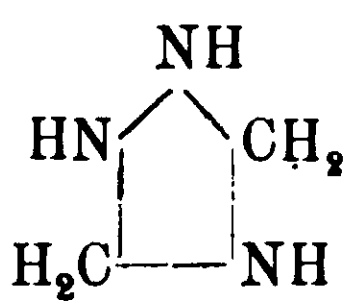
triazolina
o diidrotriazolo



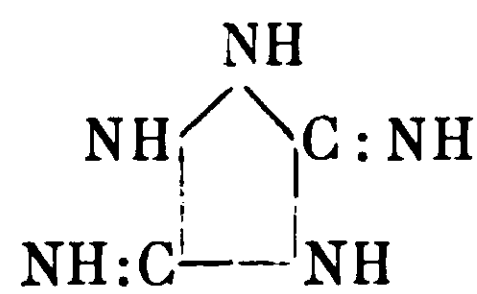
3 imidotriazolina



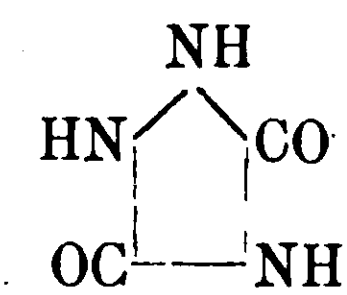
3 triazolone



triazolidina
o tetraidrotriazolo



Guanazolo
o 3.5 diimidotriazolidina



urazolo
o 3.5 triazolidone

Riassumiamo qui sotto coi nuovi nomi i principali composti descritti in questa memoria e nelle altre due anteriormente pubblicate e che trattano pure del guanazolo e dei suoi derivati:

Guanazolo o 3.5 diimidotriazolidina, fs. 206°.
Fenilguanazolo o 1 fenil-3.5 diimidotriazolidina, fs. 175°.
p Tolilguanazolo o 1.*p* tolil-3.5 diimidotriazolidina, fs. 172°.
o Tolilguanazolo o 1.*o* tolil-3.5 diimidotriazolidina, fs. 159°.
α Naftilguanazolo o 1.α Naftil-3.5. diimidotriazolidina, fs. 230°.
β Naftilguanazolo o 1.β Naftil-3.5 diimidotriazolidina, fs. 199°.
Fenilmetilguanazolo o 1 Fenil-2 metil-3.5 diimidotriazolidina, fs. 208°.
Imidurazolo o 3.5 imidotriazolidone, fs. 285°.
Fenilimidurazolo o 1 Fenil-3.imido 5 triazolidone, fs. 272°.

Guanazo - guanazolo o 3.5 diimidotriazolidin-3.5 diimidotriazolidina.
Imidurazo - guanazolo o 3.5 imidotriazolidon-3.5 diimidotriazolidina.
Urazo - guanazolo o 3.5 triazolidon - 3.5 diimidotriazolidina.
Imidurazo-imidurazolo o 3.5 imidotriazolidon-3.5 imidotriazolidone.

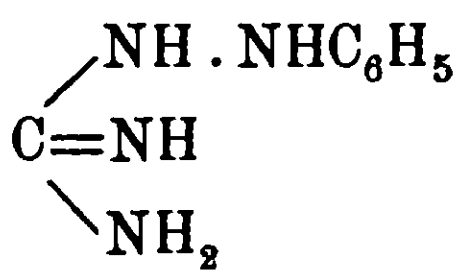
Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Genova.

Sopra le fenilamidoguanidine isomeriche ;

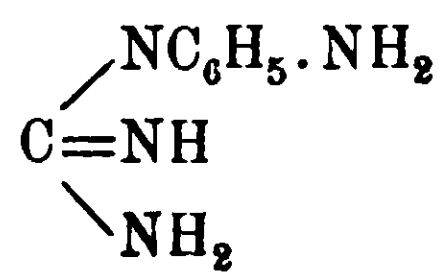
di GUIDO PELLIZZARI e CESARE RONCAGLIOLO.

(*Giunta il 14 marzo 1901*).

Per l'azione della cianamide sul cloridrato di fenilidrazina furono ottenuti da uno di noi i due seguenti derivati dell'amidoguanidina.



fenilamidoguanidina (1)



amidofenilguanidina (2)

Sopra di essi abbiamo intraprese alcune ricerche di cui diamo conto in questa nota.

Prima Parte.

Sulla fenilamidoguanidina.

Questa sostanza che nella prima nota si trova descritta col nome di *anilguanidina*, per la sua costituzione è da considerarsi come una idrazina secondaria simmetrica e non reagisce colle aldeidi e cogli acetoni per dare i relativi idrazoni. Però si condensa coll'etere acetacetico eliminando una molecola d'acqua e una di al-

(1) Pellizzari, Gazz. chim. it. XXI *a* 330.
(2) Idem XXVI *b* 179.

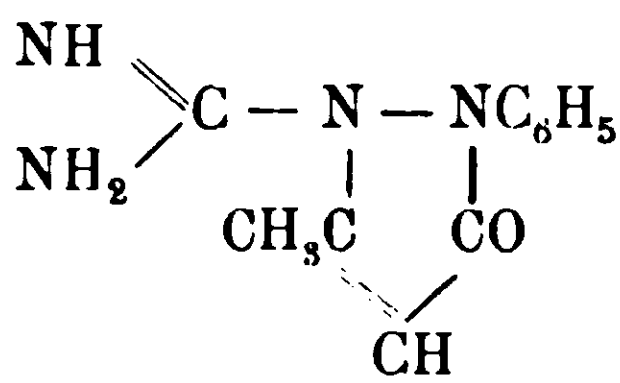
cool a seconda della seguente equazione

$$C_6H_{10}O_3 + C_7H_{10}N_4 = H_2O + C_2H_6O + C_{11}H_{12}N_4O$$

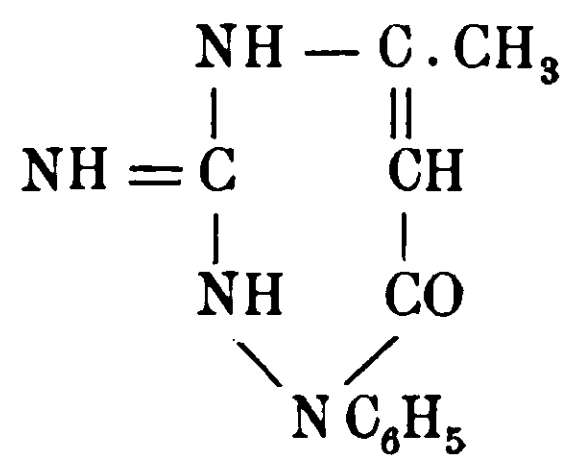
Questa reazione fu già compiuta fino dal 1891 e il prodotto si trova descritto nella citata nota. Fin d'allora si disse che dovesse essere a catena chiusa, ma circa la sua formula definitiva di costituzione si lasciò la questione irresoluta e perciò non gli si assegnò neppure un nome.

Le supposizioni che possono farsi sul meccanismo della reazione sono varie e portano naturalmente a formule di differente costituzione

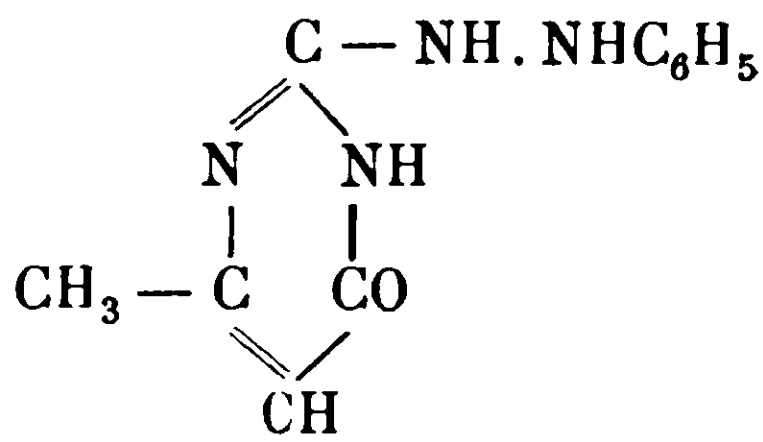
I.



II.



III.

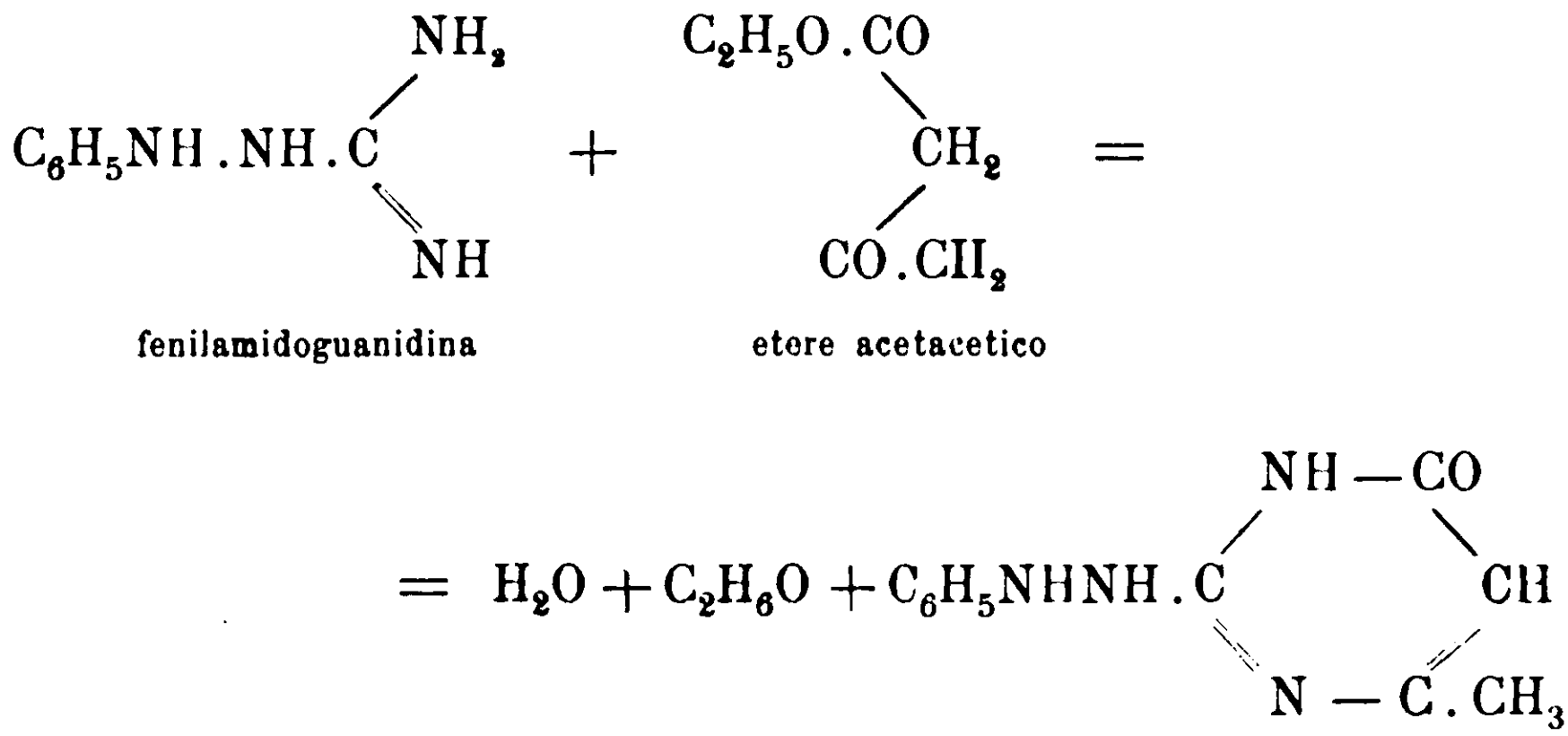


Se l'etere acetacetico agisse sulla fenilamidoguanidina come agisce sulla metilfenilidrazina simmetrica (1) o sulla semicarbazide (2) dovrebbe formarsi un derivato pirrazolonico indicato dalla formula I. Se invece l'azione si svolge in parte sul gruppo idrazinico e dall'altra su quello della guanidina potrebbe formarsi una catena a sette atomi corrispondente alla formula II, come venne accennato nella citata nota sulla anilguanidina. Infine se nella

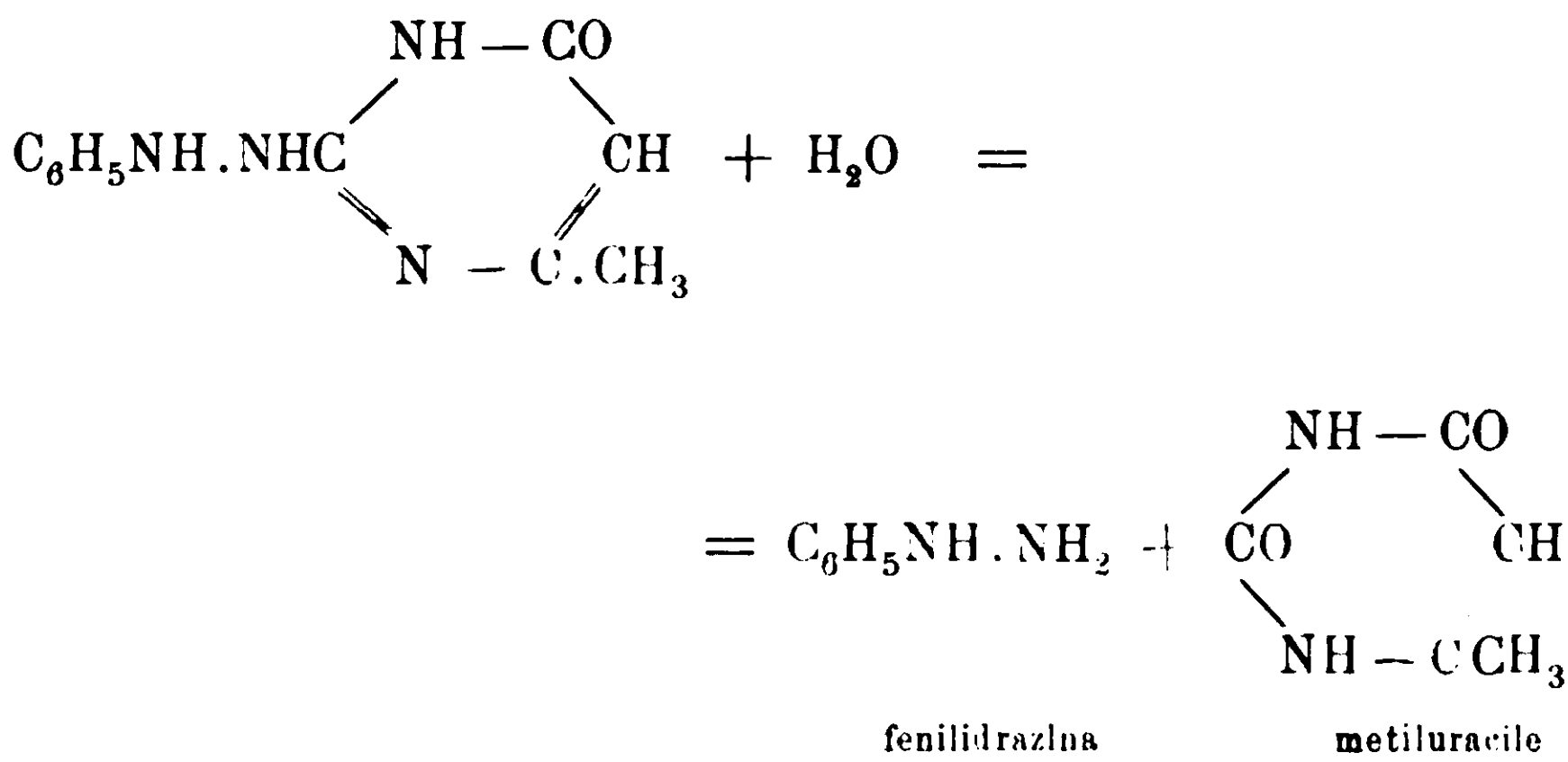
(1) Knorr Liebig s'Ann. 138, p. 203.
(2) Thiele idem 283, p. 31.

reazione non prende parte il residuo idrazinico e l'eliminazione d'acqua e di alcool si effettua soltanto col resto del gruppo guanidico come avviene colla benzalamidoguanidina [1] allora il prodotto è un derivato pirimidinico corrispondente alla formula III.

Per risolvere la questione abbiamo fatto agire sulla sostanza l'acido cloridrico ed abbiamo avuto come prodotti di scissione la fenilidrazina e il metiluracile e con ciò rimane stabilito che la costituzione del prodotto è quella corrispondente alla formula III e quindi la sua formazione viene espressa dal seguente schema:

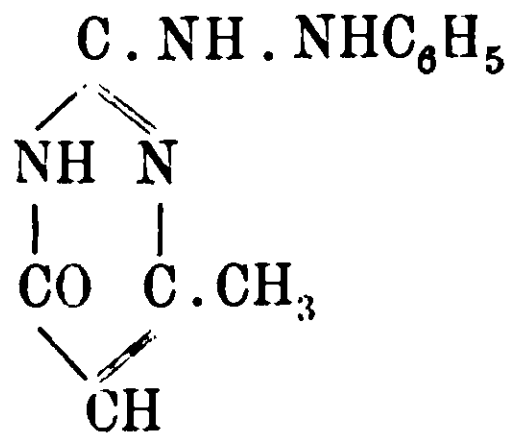


ed è soltanto con questa formula che si può spiegare la decomposizione prodotta dall'acido cloridrico, come indica quest'altra equazione:



[1] Thiele Liebig s'Ann. 302, p. 307.

Fenilidrazin-metilpirimidone.



In seguito ai risultati sopra accennati al prodotto di condensazione dell' etere acetacetico colla fenilamidoguanidina spetta il nome di fenilidrazin - metilpirimidone: s' intende però che considerato nella forma tautomerica enolica dovrebbe chiamarsi invece fenilidrazin - metilossipirimidina. Benchè di esso, come di qualche composto affine, ne fosse stato dato un cenno nella nota citata, ora che il lavoro è completato riporteremo anche i dati analitici di allora. Grammi 10 di cloridrato di fenilamidoguanidina e gr. 2,8 di carbonato sodico secco, che è la quantità corrispondente per saturare l'acido cloridrico, furono messi in un palloncino con 7 gr. di etere acetacetico diluito con 50 cc. di alcool e si fece bollire a ricadere. Dapprima si sviluppa dell' anidride carbonica separandosi del cloruro sodico, poi lentamente si compie la reazione fra le due sostanze organiche: dopo sette ore di ebullizione l'alcool fu per la maggior parte scacciato a b. m. e quindi si aggiunse acqua e qualche goccia di acido acetico fino a reazione acida: così si separò il prodotto in polvere cristallina gialla che raccolta e lavata con acqua pesava, allo stato secco gr. 8. Cristallizzata dall'alcool bollente si ebbe in minuti aghetti bianchi i quali non mostrano un punto di fusione netto, ma circa a 200° cominciano a colorarsi in rosso e si decompongono verso 230°.

gr. 0,2516 di sostanza dettero gr. 0,5658 di anidride carbonica e gr. 0,133 di acqua;

gr. 0,218 di sostanza dettero 47,8 cc. di azoto a 16°,5 e 761 mm.

E sopra 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{11}H_{12}N_6O$
C	61,32	61,11
H	5,87	5,55
N	25,88	25,92

Il prodotto è poco solubile nell'alcool meno nell'acqua ed è insolubile nella benzina e nell'etere: ha funzioni acide e basiche e quindi si scioglie con facilità nella potassa come negli acidi diluiti.

Cloridrato di fenilidrazin-metilpirimidone $C_{11}H_{12}N_4O$, 2 HCl

Si ottiene sciogliendo a caldo la sostanza nell' acido cloridrico e si depone per raffreddamento in aghetti bianchi che a 200° cominciano a farsi rossastri e fondono con decomposizione fra 220° e 230°. Si purifica cristallizzandolo nuovamente nell' acido cloridrico diluito, benchè non si dissoci nell'acqua pura.

gr. 0,1273 di sostanza seccata a 100° consumarono 8,7 co. di soluzione $\frac{N}{10}$ di nitrato argentico corrispondenti a gr. 0,03088 di cloro.

	trovato %	calcolato
Cl =	24.26	24,91

È poco solubile a freddo nell'acqua e nell' alcool, discretamente a caldo.

Azione dell'acido cloridrico sul fenilidrazin-metilpirimidone.

Facendo bollire a ricadere la soluzione della base nell'acido cloridrico la sua scissione in fenilidrazina e metiluracile è molto lenta. In una prova fatta dopo cinque ore di ebullizione si deponeva una gran parte di cloridrato della base inalterata misto a un pò di metiluracile: nel liquido si potè riscontrare il cloridrato di fenilidrazina tirando prima a secco e quindi ripreso il residuo con acqua si ebbero tutte le reazioni caratteristiche e l' identificazione riuscì sicura ottenendo colla aldeide benzoica la benzalfenilidrazina.

Per avere una decomposizione completa bisogna operare in autoclave e per un tempo maggiore: gr. 3 di sostanza con acido cloridrico di media concentrazione furono scaldati per 12 ore in autoclave a 150°. Aperto il tubo si trovò un liquido bruno con pochi fiocchi sospesi che fu tirato a secco per scacciare l'eccesso di acido;

il residuo cristallizzato da poca acqua calda dette il metiluracile in aghetti aggruppati che furono purificati per susseguente cristallizzazione dall'acqua.

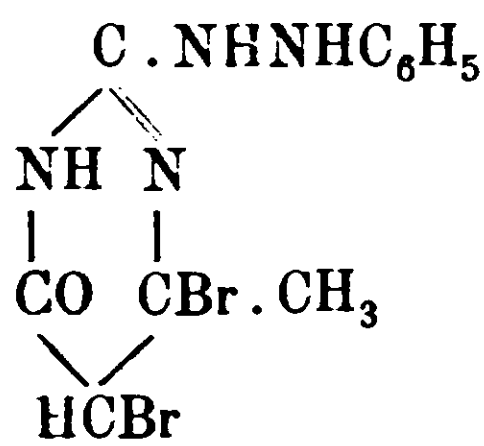
All'analisi si ebbe:

gr. 0,1206 di sostanza fornirono 22,2 cc. d'azoto a 11° e 756 mm.

	trovato %	calcolato per $C_5H_6N_2O$
N =	22,23	22,22

Trattandosi di identificare un prodotto che non ha un punto di fusione netto, abbiamo preparato il metiluracile dall'urea e l'etere acetilacetico secondo le indicazioni di Behrend e confrontando con questo il nostro prodotto ci siamo assicurati della loro perfetta identità. Nelle acque madri da cui si ricavò il nostro metiluracile si potè colle solite reazioni riscontrare la fenilidrazina.

Fenilidrazin-bibromometilpirimidone



La bromurazione del fenilidrazin-metilpirimidone si compie con molta facilità sciogliendolo nell'acido acetico glaciale ed aggiungendo la quantità calcolata di bromo, pure in soluzione acetica. Appena fatta la miscela dei due liquidi il colore del bromo sparisce e il derivato bromurato si separa in polvere cristallina bianca decomponibile a 220-222°. È quasi insolubile nell'alcool e nell'acqua e poco solubile nell'acido acetico bollente. Nella potassa diluita si scioglie, ma è insolubile negli acidi diluiti, forse perchè l'introduzione di due atomi di bromo hanno tolto al prodotto primitivo le deboli funzioni basiche che presentava.

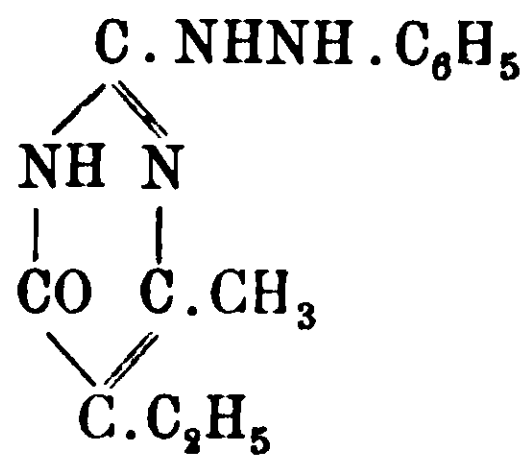
gr. 0,1206 di sostanza nel dosaggio volumetrico del bromo consumarono 6,1 cc. di soluzione $\frac{N}{10}$ di nitrato d'argento corrispondenti a gr. 0,0512 di bromo.

gr. 0,273 di sostanza dettero 33,2 cc. di azoto a 13°,5 e 756 mm.

E in parti centesimali:

	trovato	calcolato
Br =	42,45	42,55
N =	14,46	14,89

Fenilidrazin-etilmetilpirimidone



Si ottiene in modo simile al precedente prodotto adoprando l'etere etilacetacetico. Gr. 5 di cloridrato di fenilamidoguanidina e gr. 1,4 di carbonato sodico secco furono fatti reagire per cinque ore con gr. 4,25 di etere etilacetacetico sciolto in 40 cc. di alcool. Si scacciò poi la massima parte dell'alcool e si aggiunse acqua e qualche goccia di acido acetico; in tal modo si separò il prodotto che cristallizzato dall' alcool si ebbe in sottili aghetti riuniti in aggregati sferici che circa a 215° cominciano a rammollirsi e fondono verso 235°.

gr. 0,2505 di sostanza dettero gr. 0,587 di anidride carbonica e gr. 0,1562 di acqua.

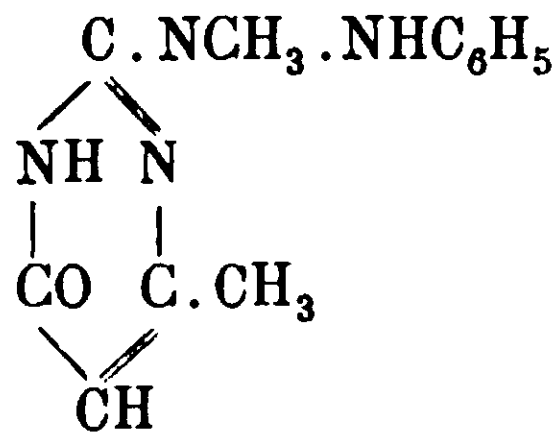
E sopra 100 parti:

	trovato	calcolato
C =	63,90	63,93
H =	6,83	6,55

È discretamente solubile nell' alcool bollente e quasi insolubile nell'acqua e nel benzolo.

L'etere dietilacetacetico non reagisce colla fenilamidoguanidina e ciò sta in accordo collo schema della reazione riguardante i prodotti descritti.

Metilfenilidrazin-metilpirimidone



Per ottenere questo prodotto si presero gr. 5 di cloridrato di fenilamidometilguanidina con gr. 1,3 di carbonato sodico secco che si fecero bollire a ricadere per otto ore con gr. 3,5 di etere acetacetico sciolto in 50 cc. di alcool, quindi distillato la maggior parte dell'alcool si aggiunse un pò d'acqua e qualche goccia di acido acetico. Il prodotto greggio che era circa 4 gr. fu cristallizzato da una miscela di 1 p. di alcool e 4 p. di acqua e si ottennero bei aghi lunghi bianchi che fondono a 192°.

gr. 0,290 di sostanza dettero gr. 0,6646 di anidride carbonica e gr. 0,1534 di acqua;

gr. 0,2148 fornirono 43,5 cc. di azoto a 11°,5 e 755 mm.

E in parti centesimali:

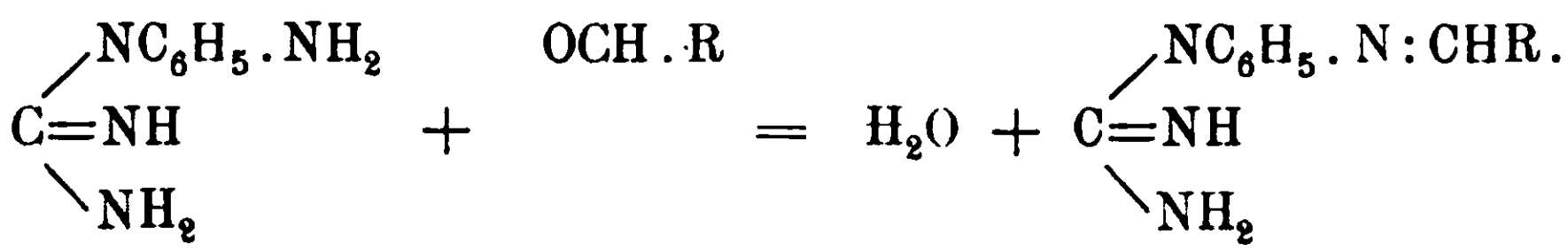
	trovato	calcolato
C =	62,50	62,50
H =	5,89	6,08
N =	24,22	24,34

È assai solubile nell'alcool, discretamente nel benzolo e poco nell'acqua: si scioglie bene negli alcali come negli acidi diluiti. Dalla soluzione cloridrica si prepara facilmente il picrato e il cloroplatinato, sostanze cristalline che non vennero analizzate.

Seconda Parte.

Sulla amidofenilguanidina.

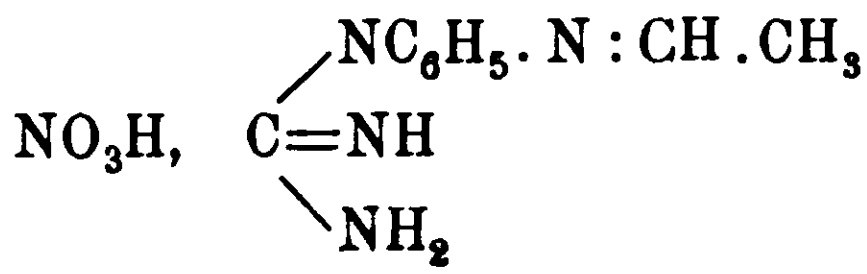
L'amidofenilguanidina mostra un comportamento assai differente da quello del suo isomero. Essa infatti rappresentando una idrazina secondaria assimetrica ha un gruppo (NH_2) idrazinico col quale può reagire facilmente colle aldeidi e cogli acetoni secondo il seguente schema



Veramente le reazioni non vennero fatte colla amidofenilguanidina libera, giacchè si ottiene con difficoltà, ma col nitrato della base che è il sale che si ottiene come primo prodotto della preparazione [1]. Del resto la condensazione avvenendo soltanto in presenza di un pò d'acido libero sarebbe stato in ogni modo conveniente salificare la base. Le reazioni furono sempre eseguite in soluzione acquosa e in presenza di piccole quantità di acido nitrico; i prodotti ottenuti avendo anch'essi proprietà basiche si ottennero perciò sotto forma di nitrati.

Il nitrato di benzilidenamidofenilguanidina è il prodotto che serve alla preparazione della amidofenilguanidina e perciò si trova descritto nella memoria citata. Anzi di questa sostanza si descrissero allora altri sali, nonchè la base libera. Dei prodotti di condensazione con altre aldeidi ci siamo limitati ai soli nitrati.

Nitrato di etilidenamidofenilguanidina



Gr. 2 di nitrato di amidofenilguanidina furono sciolti in poca

[1] Gazz. chim. it. XXVI *b*. 179.

acqua e, resa acida la soluzione con qualche goccia di acido nitrico, vi si fece gorgogliare una corrente di aldeide acetica ottenuta per ebullizione della paraldeide con acido solforico. A principio del gorgogliamento si separa una certa quantità di materia cristallina, mentre il liquido si scalda spontaneamente, in seguito la sostanza si ridiscioglie e si cessa il passaggio dell' aldeide quando si giudica dall'odore che se ne sia aggiunto un eccesso. Evaporando la soluzione a leggero calore il liquido depone per raffreddamento dei piccoli aghetti bianchi fs. a 182°.

gr. 0,174 di sostanza seccata a 100° dettero 45 cc. di azoto a 28° e 756 mm.

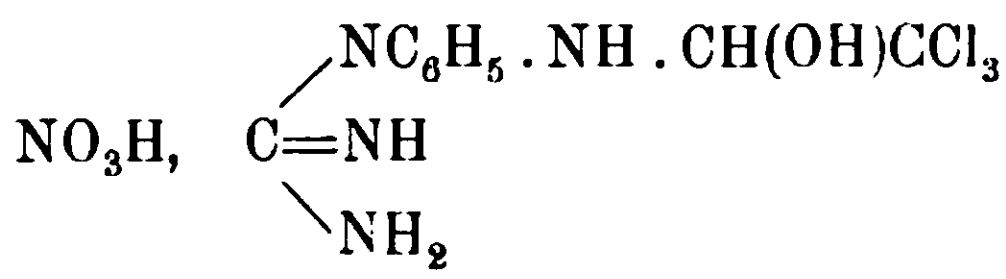
gr. 0,2837 di sostanza dettero gr. 0,4699 di anidride carbonica e gr. 0,141 di acqua.

E in parti centesimali:

	trovato	calcolato
C =	45,15	45,18
H =	5,52	5,43
N =	29,15	29,28

Questo sale è assai solubile nell'alcool e nell'acqua, in soluzione acida all'ebullizione si scinde nei suoi costituenti e l'aldeide essendo trasportata dal vapore rimane poi in soluzione il nitrato di amidofenilguanidina.

Nitrato di cloralamidofenilguanidina



Il cloralio a differenza dell'aldeide benzoica e acetica agisce coll'amidofenilguanidina per addizione, o per meglio dire, si elimina una molecola d'acqua considerandolo come idrato, forma secondo la quale fu adoprato nella reazione. Del resto questo comportamento tanto il cloralio quanto il butilcloralio lo dimostrano anche con altre amine.

Gr. 2 di nitrato della base furono sciolti in poca acqua calda e alla soluzione si aggiunsero gr. 1,64 di cloralio idrato pure sciolto in poca acqua. In questo caso non vi fu bisogno di acidulare la soluzione perchè la reazione avvenisse essendo il cloralio sempre un pò acido di per sè. Dopo 24 ore cominciò a deporsi il prodotto che aumentò lentamente. Ricristallizzato da poca acqua si ebbe in cristallini aghiformi sottili fs. a 130°.

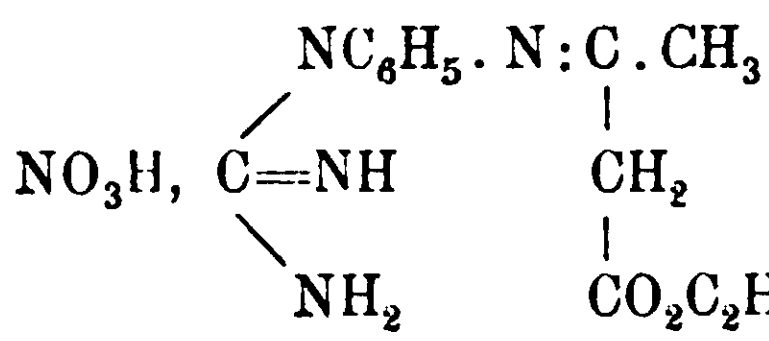
gr. 0,3007 di sostanza seccata a 100° dettero 50,2 cc. di azoto a 20° e 757 mm.

gr. 0,1254 di sostanza col metodo di Vohlard, consumarono 6,2 cc. di soluzione $\frac{N}{10}$ di nitrato argentico corrispondente a gr. 0,02414 di cloro.

	trovato p. %	calcolato
N =	19,36	19,38
Cl =	29,17	29,54

La molecola di acqua in più che contiene a confronto degli altri prodotti è veramente di costituzione perchè non la perde neppure al punto di fusione. È assai solubile nell'alcool e nell'acqua. Bollito a lungo in soluzione acida sviluppa acido cloridrico.

Nitrato dell'etere acetacetoamidofenilguanidina

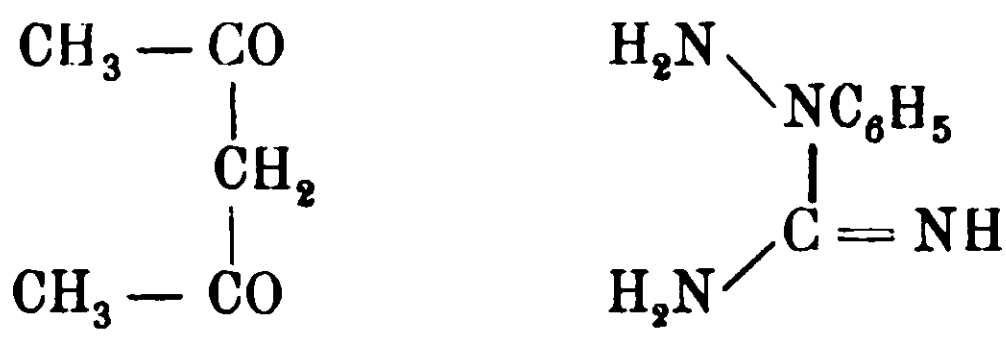


Gr. 4,5 di nitrato di amidofenilguanidina furono sciolti a leggero calore in 10 cc. di acqua con qualche goccia di acido nitrico e quindi si aggiunsero gr. 3,9 di etere acetacetico. Dopo 24 ore di riposo si raccolse una buona quantità di prodotto cristallino che fu separato e purificato cristallizzandolo dall'acqua in cui è abbastanza solubile e così si ebbe in cristallini corti fs. a 160°.

gr. 0,2300 di sostanza dettero 41,7 cc. di azoto a 12° e 749 mm.

	trovato p. %	calcolato
N =	21,34	21,53

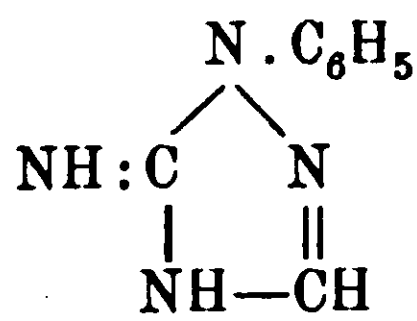
Questa sostanza aveva per noi molto interesse giacchè speravamo che sarebbe stato probabile eliminare da essa una molecola di alcool ed avere così, come si vede facilmente dalla formula, la chiusura di una catena a sette atomi. Per quanto si sia cercato in svariati modi di arrivare a questo risultato, non fu possibile riuscire all'intento. Diciamo anche che lo scopo principale di queste ricerche sull'amidofenilguanidina era appunto la sintesi di catene eptagonali e perciò abbiamo tentato anche la reazione coll'acetilacetone, la quale schematicamente ci mostrava la possibilità della formazione di un composto eterociclico eptagonale come si vede mettendo opportunamente in confronto le formule delle due sostanze



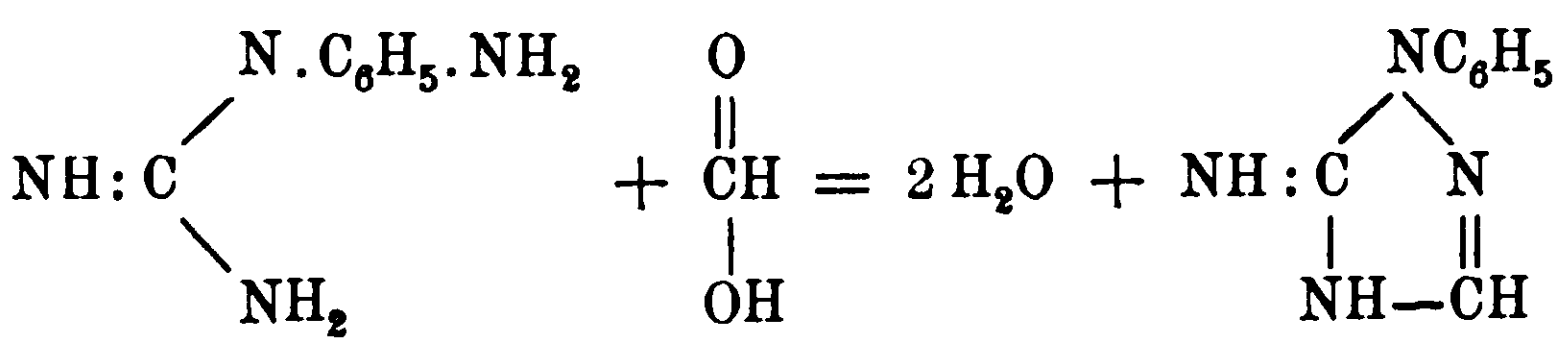
acetilacetone amidofenilguanidina

Anche in questo caso i molteplici tentativi fatti non ci dettero il risultato cercato. Composti eterociclici eptagonali è ben vero che furono descritti; ma è da notarsi il fatto che essi sono tutti a legami semplici, fuori che uno il quale avrebbe un doppio legame. Le sostanze che potevano formarsi nelle nostre reazioni avrebbero invece dovuto avere due doppi legami.

1 Fenil-5 metiltriazolina



Questa sostanza si ottiene per l'azione dell'acido formico sull'amidofenilguanidina e lo schema della reazione può rappresentarsi nel seguente modo:



Il prodotto è isomero alla 1 fenil - 3 metiltriazolina descritta dal D.r Cuneo e preparata in modo simile colla fenilamidoguanidina (1).

Gr. 4 di nitrato di amidofenilguanidina furono mescolati con gr. 1,24 di formiato sodico secco ed aggiunti 10 cc. di acido formico cristallizzabile, si scaldò per un'ora all'ebullizione in un matraccio congiunto a smeriglio con un tubo refrigerante a bolle; indi si scacciò a b. m. l'eccesso di acido formico e il residuo si riprese con potassa diluita facendo bollire per un pò di tempo e ciò per saponificare qualche pò di derivato formilico che potesse essersi formato colla triazolina. Dal liquido alcalino per concentrazione si separò il prodotto in lunghi aghi bianchi lucenti fs. a 157°.

gr. 0,263 di sostanza dettero gr. 0,5818 di anidride carbonica e gr. 0,1253 di acqua;

gr. 0,1564 di sostanza dettero 48,2 cc. di azoto a 20° e 75° mm.

E in parti centesimali:

	trovato	calcolato
C =	60,30	60,00
H =	5,29	5,00
N =	35,17	35,00

È a freddo molto solubile nell'alcool, poco nell'acqua e nel benzolo; assai a caldo. Ha proprietà basiche e forma sali ben definiti.

Picrato di 1 fenil-5 imidotriazolina $C_8H_8N_4$, $C_6H_3N_3O_7$.

La base sciolta in acqua acidulata con acido cloridrico per aggiunta di acido picrico dà il picrato in fiocchi gialli formati di sottilissimi aghetti leggeri. Cristallizzato dall'acqua bollente si ebbero aghi setacei gialli fs. a 175° poco solubili nell'acqua, assai nell'alcool.

gr. 0,1416 di sostanza dettero 31,2 cc. di azoto a 26° e 758 mm.

(1) Gazz. chim. it. XXIX, I, p. 12.

	trovato p. %	calcolato
N =	25,21	25,19

Cloroplatinato di fenilimidotriazolina $(C_8H_8N_4 . HCl)_2 PtCl_4$.

Si ottiene aggiungendo cloruro di platino alla soluzione cloridrica concentrata della base. Si separa in cristallini fs. a 197° che furono raccolti, lavati con acqua e seccati a 100°.

gr. 0,230 di sostanza dettero gr. 0,0625 di platino.

	trovato p. %	calcolato
Pt =	27,17	26,91

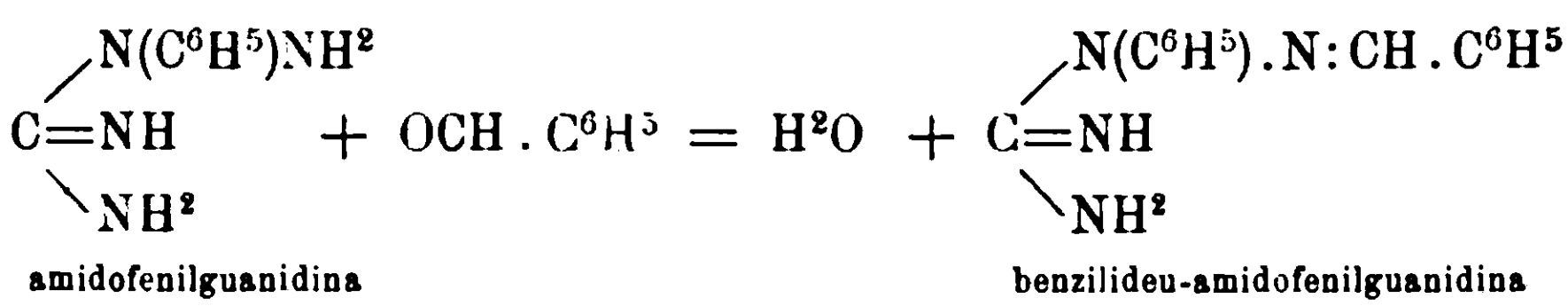
Laboratorio di chimica generale della R. Università di Genova.

Composti dell'amidofenilguanidina colle aldeidi e coi chetoni;

di G. PELLIZZARI e R. RICKARDS.

(*Giunta il 14 marzo 1901*).

L'amidofenilguanidina fu separata da uno di noi dal prodotto della reazione fra il cloridrato di fenilidrazina e la cianamide, approfittando della facilità colla quale la base reagisce coll' aldeide benzoica per dare un composto benzilidenico il cui nitrato è poco solubile nell'acqua [1].



Era questo il primo composto dell'amidofenilguanidina con una aldeide, del quale oltre il nitrato fu descritto il picrato, il cloro-

[1] G. Pellizzari. Nuovi derivati dell'amidoguanidiua. Gazz. Chim. it., XXVI, p. II, p. 179.

platinato ed anche la base libera. Nel lavoro poi pubblicato in questo stesso fascicolo della Gazzetta chimica da uno di noi e dal Dott. Roncagliolo [1] furono descritti i composti ottenuti dal nitrato di amidofenilguanidina coll'aldeide acetica, coll'etere acetacetico e col cloralio risultando nei primi due casi una condensazione per eliminazione di acqua, e col clorario un prodotto di addizione come del resto era già stato ottenuto anche per altre amine.

Attesa la facilità colla quale queste reazioni si compiono e la poca solubilità dei nitrati e picrati dei composti che ne resultano, ci parve utile estendere le ricerche ad altre aldeidi e acetoni per stabilire come e quando l'amidofenilguanidina possa servire di reattivo per riconoscere quest'importante classe di composti e separarli da miscele complesse.

La reazione può essere espressa dalla seguente equazione generale:

$$R.CHO + \underset{\underset{NH:C.NH^2}{|}}{H^2N.N.C^6H^5} = H^2O + \underset{\underset{NH:C.NH^2}{|}}{RCH:N.N.C^6H^5}$$

ed avviene in soluzione acquosa o alcoolica purchè sia leggermente acida per acido libero minerale. È dunque necessario impiegare un sale dell'amidofenilguanidina ed è raccomandabile il nitrato perchè è il sale che si prepara più facilmente e perchè i prodotti di condensazione danno così un nitrato in generale poco solubile e perciò facilmente separabile e caratterizzabile. Oltre al nitrato, anche i picrati di questi composti sono poco solubili.

La reazione fu provata col furfurolo, coll'aldeide salicilica e metanitrobenzoica, col citrale e colla vanillina, e con tutte queste aldeidi si ebbe un prodotto che si potè facilmente separare come nitrato fuori che per la vanillina il cui prodotto fu separato come picrato.

Di composti chetonici, oltre che con l'etere acetacetico già fatto reagire da Pellizzari e Roncagliolo, si ebbe un prodotto coll'acetofenone, mentre non reagirono, almeno nelle solite condizioni, l'acetone, il benzofenone e il benzile. Si provarono anche il glucosio

[1] Sopra le fenilamidoguanidine isomeriche.

ordinario e il lattosio ma da essi si ebbero dei prodotti sciropposi dai quali non ci fu possibile separare nessun prodotto cristallizzato.

Tenendo conto anche di quanto resulta dai due precedenti lavori sull'amidofenilguanidina, possiamo dire che essa dà composti caratteristici con quasi tutte le aldeidi studiate, mentre coi composti chetonici soltanto per alcuni si hanno dei prodotti di condensazione. Queste sostanze bollite in acqua acidulata si sdoppiano facilmente nei loro costituenti.

Nitrato di furfurolamidofenilguanidina.

$$\begin{array}{l} C^4H^3O.CH:N.N.C^6H^5 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ NH:C.NH^2,NO^3H \end{array}$$

Grammi 8 di nitrato di amidofenilguanidina furono sciolti a leggero calore in poca acqua e quindi si aggiunsero gr. 3,6 di furfurolo frescamente ridistillato e tre goccie di acido nitrico diluito. Dopo qualche ora si separò il prodotto in cristalli di discreta grandezza un po' giallicci, che furono purificati cristallizzandoli prima dall'acqua con un po' di carbone animale e dopo dall'alcool.

Gr. 0,2701 di sostanza dettero gr. 0,4892 di anidride carbonica e gr. 0,1106 di acqua.

Gr. 0,1652 di sostanza dettero 35 c. c. di azoto a 21°,8 e 754 mm.

E in parti centesimali:

	trovato	calcolato
C =	49,38	49,48
H =	4,51	4,46
N =	24,33	24,05

Il nitrato di furfurol-amidofenilguanidina si presenta in bei cristalli prismatici, bianchi, trasparenti fs. a 171° con decomposizione. Nell'acqua e nell'alcool non è molto solubile a freddo, ma assai a caldo. È pochissimo solubile anche a caldo nel cloroformio, nell'etere e nel benzolo ed è insolubile nella ligroina. Se il composto si prepara con furfurolo che pel tempo sia diventato scuro, si ottiene un prodotto sempre in grossi cristalli ma rosso-bruni come il granato.

Picrato di furfurolamidofenilguanidina $C^{12}H^{12}N^4O, C^6H^3N^3O^7$

Si ottenne per aggiunta di acido picrico ad una soluzione acquosa del sale precedente. Si ebbe un precipitato cristallino che purificato dall'alcool dette degli aghi che fondono a 218° decomponendosi.

Gr. 0,1578 di sostanza dettero 29,5 c.c. d'azoto a 24° e 760 mm.

	trovato %	calcolato
N =	21,44	21,44

È pochissimo solubile in acqua fredda, discretamente a caldo. Dall'alcool in cui è poco solubile a freddo e assai a caldo si ottiene ben cristallizzato.

Cloroplatinato di furfurolamidofenilguanidina

$(C^{12}H^{12}N^4O, HCl)^2PtCl^4$.

Precipitò in forma di piccoli cristalli giallo arranciati, aggiungendo cloruro platinico ad una soluzione concentrata acquosa cloridrica del nitrato della base. Fonde a 207° con decomposizione ed è pochissimo solubile a freddo nell'acqua e nell'alcool.

Gr. 0,2368 di sostanza dettero gr. 0,054 di platino.

	trovato %	calcolato
Pt =	22,80	22,49

Nitrato di saliciliden-amidofenilguanidina

$$HO.C^6H^4.CH:N.N.C^6H^5$$
$$\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad |$$
$$\quad\quad\quad\quad\quad\quad NH:C.NH^2, NO^3H$$

Gr. 8 di nitrato di amidofenilguanidina sciolti in poca acqua a leggero calore, furono trattati con gr. 4,5 di aldeide salicilica aggiungendo due o tre goccie di acido nitrico diluito. Dopo poco si depose il composto di condensazione in bei cristallini un po' giallicci che furono cristallizzati dall'alcool ottenendo un prodotto in

cristalli lamellari, spiendenti spesso aggruppati che fondono a 207°-208° con decomposizione. Il rendimento del prodotto greggio fu di gr. 8,50.

Gr. 0,270 di sostanza dettero gr. 0,525 di anidride carbonica e gr. 0,1197 di acqua.

Gr. 0,1969 di sostanza dettero 37,4 c. c. d'azoto a 25° e 761 mm.

E su 100 parti:

	trovato	calcolato
C =	53,00	52,99
H =	4,92	4,73
N =	21,78	22,08

Il nitrato di salicilidenamidofenilguanidina, sia quando si separa dalla reazione o meglio quando cristallizza dall'alcool è bianco, ma alla luce, col tempo diventa giallo-rossastro. Nell'acqua fredda si scioglie assai poco, mentre in acqua bollente è discretamente solubile. Nell'alcool è molto solubile a caldo e non si scioglie nella benzina, nell'etere e nella ligroina.

Picrato di salicilidenamidofenilguanidina $C^{14}H^{14}N^{4}O$, $C^{6}H^{3}N^{3}O^{7}$.

Si ottenne per aggiunta di acido picrico ad una soluzione fatta a caldo del sale precedente e si separò in aghi gialli che furono purificati dall'alcool da cui si ottengono sottilissimi aghetti fusibili a 254° con decomposizione.

Gr. 0,1672 di sostanza dettero 30 c. c. d'azoto a 24°,6 e 756 mm.

	trovato %	calcolato
N =	20,46	20,28

Questo picrato è quasi insolubile a freddo, discretamente a caldo nell'acqua e poco più nell'alcool.

Cloroplatinato di salicilidenamidofenilguanidina

$(C^{14}H^{14}N^{4}O, ClH)^{2}PtCl^{4}$

Precipitò sotto forma di cristallini giallo-aranciati aggiun-

gendo cloruro platinico alla soluzione acquosa concentrata del nitrato della base a cui era stato aggiunto un po' di acido cloridrico concentrato. Fonde a 220-221° ed è pochissimo solubile nell'acqua e nell'alcool a freddo e ben poco anche a caldo.

Gr. 0,3848 di sostanza seccata a 100° dettero gr. 0,0822 di platino.

	trovato %	calcolato
Pt =	21,36	21,22

Nitrato di m-nitrobenzilidenamidofenilguanidina

$$\begin{array}{l} NO^2.C^6H^4.CH:N.N.C^6H^5 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ NH:C.NH^2, NO^3H \end{array}$$

Gr. 8 di nitrato di amidofenilguanidina e gr. 5,6 di aldeide *m*-nitrobenzoica furono sciolti nell'alcool a leggero calore e alla soluzione si aggiunsero due o tre goccie di acido nitrico diluito. Dopo poco tempo il prodotto si depose come massa dura, trasparente, compatta, che venne sciolta in alcool bollente, e così per raffreddamento si ebbero dei mammelloni formati da cristallini bianchi che si purificarono cristallizzandoli nuovamente dall'alcool.

Gr. 0,242 di sostanza dettero gr. 0,429 di anidride carbonica e gr. 0,089 di acqua.

Gr. 0,1426 di sostanza dettero 30,3 c. c. d'azoto a 23°,4 e 758 mm.

E in parti centesimali:

	trovato %	calcolato
C =	48,29	48,55
H =	4,03	4,04
N =	24,39	24,27

Questo nitrato è in piccoli aghetti bianchi che a 199° fondono decomponendosi: è poco solubile nell'acqua fredda, molto a caldo, discretamente solubile a freddo nell'alcool e solubilissimo a caldo. Negli altri comuni solventi è poco o punto solubile.

Picrato di m-nitrobenzilidenamidofenilguanidina

$C^{14}H^{13}N^5O^2, C^6H^3N^3O^7$

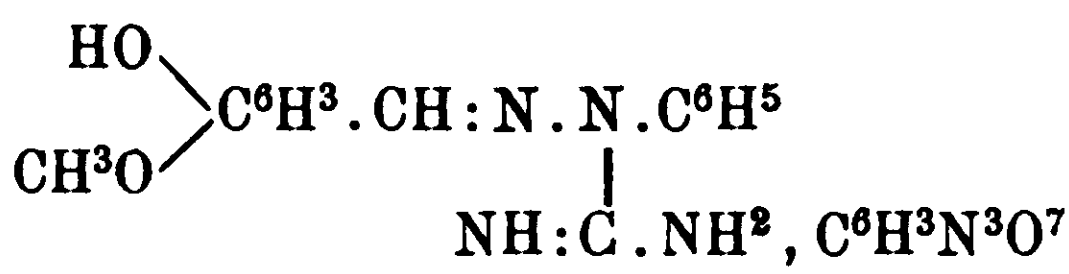
Sciolto il sale precedente nell'alcool caldo si aggiunse poco a poco la quantità necessaria di acido picrico in soluzione acquosa e satura e così si ebbe il picrato della base in aghetti gialli che furono raccolti e purificati dall'alcool.

Gr. 0,1631 di sostanza dettero 31,1 c. c. di azoto a 24° e 754 mm.

	trovato %	calcolato
N =	21,73	21,87

Il picrato è in aghetti giallo-oro che a 250° fondono decomponendosi; pochissimo solubile nell'acqua fredda, discretamente solubile nell'alcool freddo e molto a caldo.

Picrato di vanillidenamidofenilguanidina



Gr. 8 di nitrato di amidofenilguanidina e gr. 5,7 di Vanillina (proporzioni equimolecolari) furono sciolti in poco alcool e la soluzione fu resa acida con poche goccie di acido nitrico. Lasciato il liquido in riposo per due giorni nulla era cristallizzato: concentrando la soluzione a freddo nell'essiccatore, si ebbe uno sciroppo che non voleva cristallizzare. Ciò fece supporre che la reazione si fosse compiuta, ma che il nitrato formato, per la sua troppa solubilità ed anche perchè impuro, non si separasse e quindi con questo sciroppo si preparò direttamente il picrato diluendolo in molta acqua ed aggiungendo acido picrico fino a che si formava un precipitato giallo per aggiunta di nuovo reattivo.

Il prodotto così ottenuto è già cristallino e fu purificato con successive cristallizzazioni dall'alcool finchè il punto di fusione rimase costante.

Gr. 0,2242 di sostanza dettero gr. 0,402 di anidride carbonica e gr. 0,0762 di acqua.

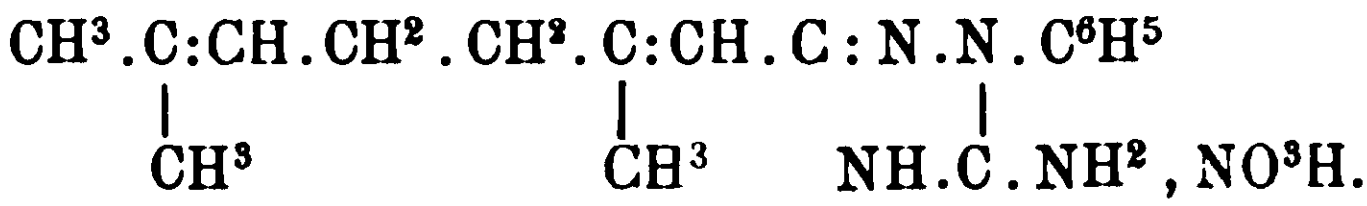
Gr. 0,137 di sostanza dettero 22,2 c. c. d'azoto a 10^0,7 e 759 mm.

E su 100 parti:

	trovato %	calcolato
C =	48,88	49,12
H =	3,74	3,70
N =	19,44	19,10

Questo picrato ottenuto dall' alcool si presenta in aghetti che a 234^0 fondono decomponendosi; è quasi insolubile nell' acqua fredda e poco anche a caldo; nell' alcool pure si scioglie poco a freddo, ma discretamente a caldo. Dal liquido sciropposo della preparazione che contiene certamente il nitrato del composto, si cercò di preparare il cloroplatinato per aggiunta di cloruro di platino, ma si ebbe un prodotto scuro che conteneva evidentemente del platino ridotto, forse dovuto all' azione riducente di un pò di amidofenilguanidina che era rimasta inalterata.

Nitrato di citralamidofenilguanidina



Il citrale adoprato era quello commerciale che ci proveniva dalla casa Haen e non fu purificato. Gr. 6 di nitrato di amidofenilguanidina furono sciolti in 30 c. c. di acqua a leggero calore e dopo aggiunte due o tre goccie di acido nitrico diluito, vi si versarono gr. 5 di citrale e 6 c. c. di alcool. Si ebbero così due liquidi non miscibili dei quali il più leggero e gialliccio conteneva il citrale e che si agitarono sovente per facilitare la reazione. Dopo 24 ore vi era un'abbondante quantità di sostanza solida bianca cristallina. In qualche altra preparazione il prodotto stentava a separarsi cristallino e si aveva soltanto un olio denso; però aggiungendo un cristallino del prodotto solido già avuto, la cristallizzazione avveniva facilmente. Separato il prodotto alla pompa, se ne ottenne

dell'altro dall'acque madri che si erano diluite per l'acqua di lavaggio. Da 5 gr. di citrale si ottenne complessivamente gr. 6,5 di prodotto. Si può purificare sciogliendolo prima in poco alcool, in cui è solubilissimo; e quindi diluendo con acqua, la cristallizzazione avviene più facilmente iniziandola con un cristallino.

Gr. 0,250 di sostanza dettero gr. 0,5378 di anidride carbonica e gr. 0,1613 di acqua.

Gr. 0,1585 di sostanza dettero 27,2 c.c. d'azoto a 14° e 749 mm.

E su 100 parti:

	trovato %	calcolato
C =	58,64	58,76
H =	7,16	7,20
N =	20,11	20,11

Nell'acqua fredda è pochissimo solubile, ma vi si scioglie assai a caldo e nel raffreddarsi dà facilmente un olio che cristallizza con difficoltà se non si aggiunge una traccia di prodotto già cristallizzato. Nell'alcool è solubilissimo anche a freddo e per evaporazione fa come con l'acqua. Nell' etere è pochissimo solubile: è molto solubile nel benzolo e nel cloroformio. Comincia a rammollirsi a 110° e fonde completamente verso 120°.

Picrato di citralamidofenilguanidina $C^{17}H^{24}N^4, C^6H^3N^3O^7$

Si ottenne aggiungendo acido picrico ad una soluzione alcoolica del nitrato e così si ebbe un precipitato cristallino che purificato cristallizzandolo due volte dall'alcool fondeva a 166-170° con decomposizione.

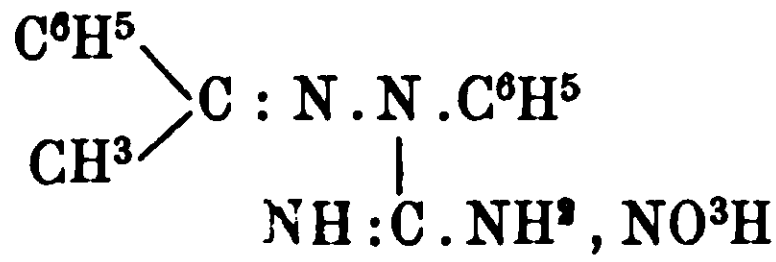
Gr. 0,1917 di sostanza dettero 31,8 c. c. d'azoto a 10° e 734 mm.

	trovato %	calcolato
N =	19,30	19,10

È pochissimo solubile nell'acqua fredda e poco anche a caldo: si scioglie bene nell'alcool bollente da cui si ottiene in squamette gialle splendenti. Dati i punti di fusione non netti tanto del ni-

trato che del picrato è probabile che esistano due isomeri, come ottenne Tiemann colla semicarbazide. Per separarli occorrerebbe operare in quantità più grandi di prodotti di quelli che noi avevamo a nostra disposizione.

Nitrato di acetofenonamidofenilguanidina



Gr. 8 di nitrato di amidofenilguanidina e gr. 4,5 di acetofenone furono sciolti in soluzione acquosa-alcoolica, rendendola acida, come al solito, con poco acido nitrico. Si separò dopo poco il prodotto in cristallini bianchi trasparenti e il rendimento fu di gr. 8,5. Il nitrato ottenuto fu purificato dall'alcool e si ebbe in bei cristallini incolori appiattiti e lucenti fs. a 181° decomponendosi.

Gr. 0,2245 di sostanza dettero gr. 0,4724 di anidride carbonica e gr. 0,1175 di acqua.

Gr. 0,1454 di sostanza dettero 27,7 c. c. di azoto a 14°,7 e 752 mm.

E in parti centesimali:

	trovato %	calcolato
C =	57,37	57,14
H =	5,47	5,39
N =	22,35	22,22

Questo nitrato si scioglie pochissimo a freddo tanto nell' acqua che nell'alcool, meglio si scioglie a caldo specialmente nell'alcool: negli altri ordinari solventi è poco o punto solubile.

Picrato di acetofenonamidofenilguanidina $C^{15}H^{16}N^4, C^6H^3N^3O^7$

Si ottenne trattando con acido picrico una soluzione alcoolica del nitrato precedente e precipita come polvere cristallina gialla che fu purificata con due successive cristallizzazioni dall'alcool.

Gr. 0,1686 di sostanza dettero 29,5 c. c. d'azoto a 15°,8 e 759 mm.

	trovato %	calcolato
N =	20,64	20,37

Il picrato fonde con decomposizione a 220-221° e soltanto a caldo si scioglie bene nell'alcool e discretamente nell'acqua.

Come già abbiamo detto in principio fu provata la reazione col benzofenone e col benzile senza però ottenere i relativi prodotti di condensazione. Col benzile era a sperarsi che potessero eliminarsi due molecole d'acqua per una di amidofenilguanidina per formare un composto a catena chiusa come Thiele e Stange avevano similmente ottenuto colla semicarbazide e il benzile ([1]). Col gliossale fu fatta una prova qualitativa e si vide che si era formato un prodotto cristallizzato che non venne ulteriormente studiato. Col glucosio e col lattosio non si ebbero i rispettivi composti di condensazione.

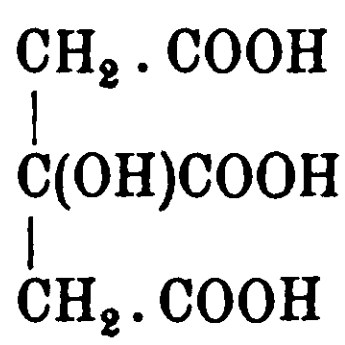
Genova. Laboratorio di Chimica generale della R. Università.

Sulla costituzione dei derivati dell'acido citrico;

del Dott. GUIDO SCHIAVON.

(*Giunta il 28 marzo 1901*).

Dalle diverse sintesi che sono state fatte dell'acido citrico ([2]), dal suo comportamento nella formazione dei derivati, dai suoi prodotti di decomposizione, dal suo comportamento verso i reagenti diversi e dagli studi termici fatti recentemente da Massol ([3]) risulta ch'esso è un acido tribasico tetratomico e precisamente della formula di costituzione:



([1]) Liebig's Ann. 283, p. 27.

([2]) Grimaux e Adam, Andreoni o Kekulè, Haller ed Heldt, Dunschmann (Dissert. inaug. Erlangen 1886).

([3]) Chem. Central-Blatt, 1892, I, 665.

Da questa formula noi deduciamo che dei tre atomi di carbonio carbossilici, due si trovano nella stessa posizione nella molecola, mentre il terzo è in posizione diversa; poichè mentre i primi due sono entrambi legati per la loro quarta valenza ad un gruppo CH_2, l' altro invece è legato ad un gruppo C(OH). Ne viene di conseguenza che nella formazione dei derivati, a seconda che reagisce l'uno piuttosto che l'altro carbossile dovrebbero formarsi dei composti tra loro isomeri, il che non venne finora constatato. Per la determinazione di questi isomeri ci potranno servire le costanti fisiche (potere rotatorio, forma cristallina, punto di fusione, ecc.) e specialmente il potere rotatorio. Poichè nei derivati mono- e bisostituiti e nei misti a seconda dei casi si avrebbe un carbonio asimmetrico e quindi per la teoria di Le Bel e Vant' Hoff si dovrebbero osservare delle forme attive alla luce polarizzata. Questo carbonio è il mediano della catena come si rileva dalle seguenti formule:

$$\begin{array}{l} CH_2COOM \\ | \\ \mathit{C}OH - COOH \\ | \\ CH_2COOH \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH_2COOM \\ | \\ \mathit{C}OH - COOM \\ | \\ CH_2COOH \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH_2COOM \\ | \\ \mathit{C}OH - COOM \\ | \\ CH_2COOM_1 \end{array}$$

C = carbonio asimmetrico

M ed M_1 = metalli o radicali diversi.

E determinata una forma attiva, secondo la teoria stessa, ne deve esistere anche la sua antipode.

Se in questo esame polarimetrico non osserviamo alcuna azione sulla luce, dobbiamo concludere o che non vi è alcun carbonio asimmetrico, oppure, formandosi le due forme di attività opposta in quantità eguale, l'attività dell'una neutralizzando l'attività dell'altra, darebbe luogo ad un prodotto inattivo. In questo caso si dovrà operare lo sdoppiamento delle diverse forme coi metodi ben noti dovuti a Pasteur.

Con questo concetto ed allo scopo di provare se con la parziale o totale sostituzione dell'idrogeno carbossilico si giunge alla preparazione di composti isomeri, ho intrapreso delle esperienze cercando di esaminare i prodotti che si formano quando si neutralizzi

parzialmente l'acido citrico con una data base o si faccia la neutralizzazione completa con due basi adoperate successivamente. Ho cercato di ottenere i varî composti agendo in maniere differenti, così ad es. saturando l'acido per $^2/_3$ con una data base e neutralizzando poi esattamente con un'altra, o saturando prima per $^1/_3$ con l'ultima base e neutralizzando tosto con la prima. Malgrado le difficoltà che s'incontrano sia nella cristallizzazione della maggior parte dei sali, sia nella separazione eventuale dei varî isomeri era ed è mio intendimento di estendere le ricerche ai derivati: *sali*, *eteri* ed *ammidi*.

Intanto credo non inutile di pubblicare i risultati delle poche esperienze qui sotto descritte relative ad alcuni composti salini, esperienze le quali furono fatte negli ultimi mesi dello scorso anno scolastico allo scopo di corredare la dissertazione da me presentata su questo argomento pel conseguimento della laurea in chimica e farmacia.

Sale biammonico $C_6H_6O_7(NH_4)_2$.

Lo ottenni dopo parecchi giorni in cristalli separati atti a potersi studiare da una soluzione concentrata abbandonandola ad evaporazione spontanea. I cristalli secondo Heusser dovrebbero essere emiedrici tanto a destra che a sinistra, invece in quei pochi cristalli da me ottenuti il prof. Panebianco potè constatare che l'emiedria è in tutti nello stesso senso (a destra).

Inoltre potè determinare che " il piano degli assi ottici è parallelo a 100 — bisettrice acuta positiva perpendicolare a 001 — angolo degli assi ottici grandi ".

La soluzione di questo sale è inattiva alla luce polarizzata, ma dopo l'azione del Penicillium in presenza di sali nutritivi dà un leggero indizio di deviazione a sinistra. — Questo sale fonde a 150°.

Non mi è stato possibile di ottenere la forma monoclina di questo sale che dall'Heldt [1] sarebbe stata ottenuta a bassa temperatura e non da Heusser. Invece neutralizzando una data quan-

[1] Chem. Central-Blatt, anno 1843,

tità d'acido citrico in polvere con soluzione concentrata d'ammoniaca ebbi dopo parecchie ore dei cristalli della composizione: $C_6H_6O_7(NH_4)_2 . {}^1/_2 H_2O$.

Difatto questo sale asciugato all'aria tra carta da filtro mi diede i seguenti risultati:

I. grammi 1,013 di sale fornirono gr. 0,1462 di NH_3
II. „ 0,967 „ „ gr. 0,1394 „

Cioè in 100 parti:

	I.	II.	
Ammoniaca trovata	14,45	14,42	Media 14,435 % di NH_3

La teoria per un sale con ${}^1/_2 H_2O$ richiede di NH_3 14,46 %.

Mentre questo stesso sale dopo essiccazione in stufa ad acqua mi diede invece questi risultati:

I. grammi 0,4325 di sale svolsero gr. 0,0646 di NH_3
II. „ 0,530 „ „ gr. 0,0799 „

Cioè in 100 parti:

	I.	II.	
Ammoniaca trovata	14,93	15,07	Media 15 % di NH_3

Questa differenza di ammoniaca presentata dal sale dopo essere stato essiccato alla stufa si può spiegare solo ammettendo che esso al calore della stufa perda mezza molecola d'acqua e si converta in sale anidro $[C_6H_6O_7(NH_4)_2]$.

Infatti secondo la teoria quest'ultimo dovrebbe contenere 15,02 % di NH_3.

Il sale è solubile in acqua e deliquescente. Esaminato al microscopio, per la sua rapida deliquescenza, si è potuto soltanto osservare che i cristallini appartengono al sistema trimetrico, come l'antecedente, col quale presentano molte somiglianze.

Sale monoammonico $C_6H_7O_7 . NH_4$.

L'ottenni in cristalli abbastanza grandi da una soluzione concentrata di questo sale per lenta evaporazione all'aria. È solubile nell'acqua, un pò deliquescente ed appartiene al sistema triclino.

In questi cristalli il prof. Panebianco osservò una proprietà non osservata da Heusser, cioè sfaldatura perfetta secondo una pinacoide. La soluzione è inattiva alla luca polarizzata e così pure dopo l'azione del Penicillium, quindi in questo caso probabilmente non si avrebbe carbonio asimmetrico.

Provai inoltre a preparare il sale *bisodico monoammonico* ($C_6H_5O_7 Na_2 . NH_4$) neutralizzando $^2/_3$ d'una data quantità d'acido citrico con soluzione di carbonato sodico di titolo noto e l'altro terzo con ammoniaca (1).

La soluzione concentrata diede alla luce polarizzata una leggera deviazione a sinistra (divis. 46,7 al polaristrobometro di Wild) diluita si mostrò meno attiva, parrebbe quindi che vi fosse carbonio asimmetrico.

E siccome (secondo la formula di costituzione) qualora nel sale bisodico-monoammonico vi sia un carbonio asimmetrico lo è anche nel *sale bisodico* $C_6H_6O_7(Na)_2H_2O$, così preparai una soluzione di questo sale saturando i due terzi d'una data quantità d'acido citrico con soluzione titolata di carbonato sodico, ed, esaminata questa soluzione al polarimetro, ho trovato che deviava a sinistra

(1) Nel corso delle mie esperienze potei studiare anche il comportamento dell'acido citrico con diversi indicatori, e titolando una soluzione decinormale di acido con soluzione decinormale di potassa pervenni ai seguenti risultati:

Il *tornasole*, la *fenolftaleina*, l'*acido rosolico* e la *tropeolina* OOO in soluzione alcoolica mi indicarono il vero limite di neutralizzazione quando tutti tre gli atomi d'idrogeno carbossilici nella molecola erano sostituiti.

Invece la *tintura di cocciniglia* e il *rosso-congo* mi diedero il limite di reazione a due terzi di saturazione, cioè quando tutto l'acido si era trasformato nel sale bimetallico.

La soluzione alcoolica di *tropeolina* OO inoltre mi indicò il limite di reazione solo ad un terzo di saturazione.

Il *lakmoide* si comporta regolarmrnte come i primi, ma a due terzi circa di saturazione comincia a virare al violaceo con riflessi rossi, il che non si ossesva ad es. con l'acido solforico.

L'*aranciato di metile* non si presta tanto bene per la titolazione dell'acido citrico, però pare che si comporti come la tropeolina OO.

appena sensibilmente la luce (divis. 49,5) e che tale deviazione subiva un lievo aumento (divis. 49,2) invece che diminuzione aggiungendo al liquido $^1/_3$ del suo volume di soluzione di borace.

Adunque anche in questo salo si avrebbe indizio della presenza d'un atomo di carbonio asimmetrico.

Ora per vedere se queste traccie di attività fossero indipendenti dalla presenza dell' atomo di carbonio asimmetrico, esaminai al polarimetro una soluzione di citrato sodico neutro e questa si presentò completamente inattiva. Dal sale neutro preparai poi una soluzione di sale bisodico aggiungendovi una quantità di acido citrico che corrispondesse a metà di quella stata prima neutralizzata dal carbonato sodico e questo sale alla luce polarizzata venne trovato completamente inattivo.

Adunque il sale ottenuto in quest'ultimo modo parrebbe si comportasse un pò differentemente alla luce da quello ottenuto per saturazione di $^2/_3$ d'una data quantità d'acido citrico con soluzione esattamente titolata di carbonato sodico.

Riguardo a questa differenza, benchè tenue, accenno il fatto, ma mi riservo di fare ulteriori prove.

I cristalli del sale bisodico ($C_6H_6O_7Na_2.H_2O$), la cui soluzione avrebbe manifestata leggera deviazione, furono esaminati dal prof. Panebianco dal quale vennero così caratterizzati: " Cristalli aghiformi piccoli che al microscopio mostrano la combinazione (100) (001) (110) allungati secondo [010]. L'angolo 110 con $\bar{1}10$ è molto grande. L'estinzione è parallela a [010] e la doppia rifrazione negativa sulla 001 nel senso dell'allungamento. In alcuni cristalli si trova (010), talchè i cristalli sono delle lunghe tavole rettangolari smussate ai quattro angoli. Piano degli assi ottici parallelo a 100, bisettrice acuta perpendicolare a 001, angolo degli assi ottici piuttosto grande. Sistema trimetrico. "

Preparai inoltre il sale *monoammonico-bisodico* nella maniera inversa a quella sopradescritta, cioè neutralizzando una soluzione di citrato monoammonico con soluzione di carbonato sodico. Concentrate la soluzione a b. m. l'abbandonai ad evaporazione spontanea come l'antecedente, ma non fu possibile ottenerne ancora cristalli. La soluzione contiene ammoniaca ed esaminata al polarimetro trovai, come l' antecedente, che è un pò attiva alla luce. Quindi questo sale si comporterebbe come il precedente.

Tentai di preparare il sale *bisodico-monozincico* $(C_6H_5O_7)_2Na_4Zn$ neutralizzando una data quantità di soluzione di salo bisodico con carbonato di zinco, ma non ebbi risultati soddisfacenti.

Ho tentato inoltre di preparare il *sale bizincico* $(C_6H_6O_7Zn)$ che non era stato finora ottenuto, neutralizzando una data quantità di acido citrico con $ZnCO_3$ e al composto così ottenuto aggiungendo tanto acido citrico quanto la metà di quello neutralizzato. In questa maniera però ottenni dapprima il sale neutro di zinco sotto forma di precipitato bianco che si mostrò insolubile nella soluzione di acido citrico aggiunta per formare il sale bizincico. E poichè versando ammoniaca nel miscuglio così avuto si poteva avere completa soluzione, aggiunsi ammoniaca in quantità sufficiente per ottenere questo scopo e la soluzione fu concentrata a b. m. e lasciata riposare. Dopo qualche giorno ebbi un deposito biancastro insolubile in acqua e solubile in acido cloridrico diluito. Essiccato nel vuoto prese l'aspetto di una crosta dura che trovai della composizione $C_6H_5O_7NH_4Zn.2H_2O$ —

Difatto all'analisi ottenni i seguenti risultati:

I. grammi 0,497 di sale svolsero gr. 0,0289 di ammoniaca

II. „ 0,724 „ „ „ 0,04182 „

III. „ 0,9885 di sale diedero gr. 0,3065 di ZnS cioè gr. 0,2053 di Zn —

IV. grammi 0,7945 di sale diedero gr. 0,255 di ZnS che corrispondono a gr. 0,170 di Zn.

V. grammi 0,501 di sale posto in un bagno ad olio in una lenta corrente d'aria per più ore a 90° circa subirono una diminuzione di peso corrispondente a gr. 0,058 dovuta allo sviluppo d'acqua.

Queste quantità determinate mediante l'analisi concordano colle quantità che si calcolano mediante la formula del sale bizincico monoammonico con $2H_2O$ come risulta dalla seguente eguaglianza:

Quantità calcolate		Quantità trovate %				
		I	II	III	IV	V
NH_3	5,51 %	5,74	5,77	—	—	—
Zn	21,10 „	—	—	20,76	21,37	—
H_2O	11,68 „	—	—	—	—	11,57

Quindi questo sale non è che citrato bizincico monoammonico con due molecole d'acqua.

La sua soluzione è inattiva alla luce polarizzata perciò con molta probabilità non contine atomi di carbonio asimmetrico e quindi lo zinco in questo sale sostituirebbe i due atomi d'idrogeno estremi, cioè quelli dei due gruppi (CH_2COOH).

Conclusione.

Da queste poche esperienze si potrebbe trarre la seguente conclusione:

Il sale biammonico, siccome si mostra inattivo alla luce polarizzata prima dell' azione del Penicillium e un pò attivo dopo, potrebbe ammettersi sia originariamente il miscuglio equimolecolare dei due isomeri ottici della formula di struttura:

$$\begin{array}{l} CH_2COONH_4 \\ | \\ COH - COONH_4 \\ | \\ CH_2COOH\,. \end{array}$$

Il sale monoammonico, siccome è inattivo tanto prima che dopo l'azione, sarebbe probabilmente rappresentato dalla seguente formula:

$$\begin{array}{l} CH_2COOH \\ | \\ COH - COONH_4 \\ | \\ CH_2COOH\,. \end{array}$$

Il sale bisodico ottenuto secondo il primo metodo descritto precedentemente avrebbe la costituzione:

$$\begin{array}{l} CH_2COONa \\ | \\ COH - COONa \\ | \\ CH_2COOH \end{array}$$

e il sale bisodico monoammonico preparato dal bisodico precedente

nelle due maniere descritte precedentemente, siccome è un pò attivo avrebbe probabilmente la struttura:

$$\begin{array}{l} CH_2COONa \\ | \\ COH - COONa \\ | \\ CH_2COONH. \end{array}$$

Sarebbe invece con gli atomi di sodio legati nei due gruppi (CH_2COOH) il sale bisodico ottenuto col secondo metodo descritto avanti.

Analogamente il sale bizincico monoammonico che si mostra inattivo sarebbe rappresentato dalla formula:

$$\begin{array}{l} CH_2COO\,Zn \\ | \\ COH - COONH_4 \\ | \\ CH_2COOZn \end{array} \qquad Zn = {}^1/_2 \text{ molecola.}$$

Padova. Istituto di Chimica farmaceutica della R. Università. Gennaio 1901.

Sui processi di determinazione quantitativa dell' acido borico [1];

di G. CARNIELLI.

(*Giunta l' 11 aprile 1901*).

La determinazione quantitativa dell' acido borico con un processo sicuro ed esatto, fu sempre per gli analisti uno dei quesiti che diedero campo a lunghe serie d'indagini svariate senza giungere a soluzioni veramente soddisfacenti. E poichè numerose pubblicazioni furono fatte in proposito, e su alcuni dei processi proposti si sono avute delle opinioni disparate da parte di coloro che hanno tentato di metterli in pratica, credetti opportuno scegliere questo tema per farne argomento della dissertazione da me pre-

[1] Estratto dalla dissertazione presentata per la laurea in chimica e farmacia.

sentata in occasione della laurea in chimica e farmacia é di sottoporre ad esame quelli tra i processi che mi parvero più adottabili o per rapidità d'esecuzione o per esattezza di risultati. Lungo le mie esperienze volli poi fare dei tentativi allo scopo di applicare il processo Föhr al dosamento dell'acido borico per via spettroscopica.

Questa pubblicazione ha lo scopo di render noti i risultati di quelle tra le mie molteplici esperienze che tendono a far modificare migliorandolo taluno dei processi fin qui proposti, o che tracciano la via per l'applicazione del processo spettroscopico.

La maggior parte delle mie esperienze furono rivolte a constatare la bontà dei processi di Berzelius-Stromeyer (1), di Rosenbladt-Gooch (2), di Smith (3) e di Thomson (4). Fu adoperata sempre una soluzione di borace che corrispondeva esattamente al 4 %.

Metodo Berzelius-Stromeyer. — Per questo metodo secondo il quale il boro viene precipitato allo stato di fluoborato potassico, io non posso che confermare l'asserzione del Reischle (5) e di altri, cioè, che questo metodo non è adoperabile pei composti sodici. Io ottenni dei risultati che conducevano ad un percento variabile tra 11 e 14 in più della dose teoricamente richiesta e ciò perchè il fluoborato potassico resta inquinato di forti dosi di fluoruro sodico. E quando volli provare ad applicare il processo su soluzione di borato potassico ottenni dei risultati oscillanti attorno al 4 % al di sotto del vero e ciò a causa della non completa insolubilità del fluoborato potassico nell'acetato. Per l'applicazione di questo processo, agl'inconvenienti sopra indicati, deve aggiungersi la difficoltà non lieve di avere dell'acido fluoridrico affatto privo di silice, come è richiesto.

Metodo Rosenbladt-Gooch. — Rosenbladt fu il primo che utilizzò la facile volatilità degli eteri dell'acido borico per la determinazione quantitativa di quest'ultimo. Egli però propose d'impiegare

(1) Pogg. Ann. vol. II, pag. 113 (1824); Ann. d. Chem. und Pharm. t. C., p. 82 (1856).

(2) Rosenbladt, Zeitsc. f. analyt. Ch. t. XXVI, pag. 18; Gooch, Chem. Centr. (1887) pagina 1183.

(3) E. Smith. Chem. News t. 46, pag. 286.

(4) Thomson, Chem. Centr. (1893) II, 287.

(5) Zeitsch. f. anorgan. Ch. t. IV, pag. 111.

l'ossido di magnesio per la fissazione dell'etere borico e l'acido solforico per la scomposizione del composto boracifero, e questo modo d'operare come fu provato dal Gooch, dal Montemartini [1], ecc. venne trovato non privo d'inconvenienti, principalmente per la parziale volatilizzazione dell'acido borico, quando si agisce sull'ossido di magnesio che lo ha fissato e pel passaggio nel distillato di acido solforico allo stato di solfato di metile. Ne seguirono le modificazioni radicali fatte dal Gooch sostituendo la calce alla magnesia e l'acido nitrico o l'acetico al solforico, non che i pratici miglioramenti proposti dal Moissan [2]. — Il metodo di Gooch fu trovato non esente di difetti dal Reischle, dal Thaddeeff [3], ecc. Nelle mie esperienze io seguii scrupolosamente tutte le norme date dal Moissan e posso asserire che, sebbene sia paziente e lunga la distillazione per far volatilizzare tutto l'acido borico, facendo l'evaporazione del liquido in crogiuolo di platino con coperchio e della capacità di 20 c. c. in modo da riuscire facile l'investimento con una fiamma a gas e il perfetto arroventamento della calce, e usando la precauzione di aggiungere poi il distillato per piccolissime porzioni, onde coll'evaporazione non rimanesse residuo aderente alla parte superiore delle pareti, nella qual cosa la scomposizione del carbonato si rende ancora un po' difficile, ecc. ecc., si giunge a risultati soddisfacenti. Ciò si può rilevare dallo specchietto seguente ove sono riuniti alcuni risultati che non sarebbero tra i più concordanti:

CaO impiegato	B_2O_3 impiegato	B_2O_3+CaO trovato	B_2O_3 trovato	Differenze	%
0, 408	0, 1463	0, 5495	0, 1415	— 0, 0048	96, 71
0, 430	0, 1463	0, 5743	0, 1443	— 0, 002	98, 63
0, 439	0, 1463	0, 5849	0, 1459	— 0, 0004	99, 72

(1) Atti Accad. Lincei (1889).
(2) Moissan, Chem. Centr. (1893), II, pag. 152.
(3) Chem. Cent. (1898), II, pag. 314.

Metodo E. Smith. — E. Smith propose, nel 1882, un metodo basato sulla precipitazione dell' acido borico mediante solfato manganoso sotto forma di piroborato di manganese e sulla ulteriore titolazione dell'eccesso di solfato con permanganato potassico. Per differenza si dovrebbe dedurre la quantità di sale combinato col borace e da essa la dose B_2O_3 partendo dal fatto che a quattro atomi di boro corrisponde una molecola di ossido di manganese. Il metodo di Smith per quanto io sappia non fu sottoposto a conferma e nessuno dei critici analisti che tanto s'occuparono dell'acido borico ne fece, a quanto pare, studio nè menzione. Per questa ragione me ne occupai in modo speciale ed ecco quanto risulta dalle mie osservazioni.

Si tratta d' un metodo che messo in pratica secondo le norme date dallo Smith, non corrisponde o meglio non può dare con sicurezza risultati soddisfacenti. Causa prima di questo è la difficoltà nel cogliere il punto di passaggio dall'incoloro al roseo quando si tratti col permanganato potassico. Dappoichè il precipitato di biossido di manganese costituisce un fondo rossigno che impartisce al liquido soprastante dei riflessi rosei dai quali si è indotti facilmente in inganno, laonde non è raro il caso in cui si creda raggiunto il limite di reazione quando se ne è ancora ben lontani. Non riuscendomi di ottenere buoni risultati ripetendo più volte il processo secondo le prescrizioni di Smith, io cercai di introdurvi qualche modificazione ed ecco come propongo d'operare impiegando soluzioni diluite come lo Smith le propose o soluzioni simili di concentrazione nota [1].

A 10 c. c. della soluzione di borace si aggiungono 20 c. c. (eccesso) di soluzione manganosa e 30 c. c. d'alcool concentrato, si mescola il tutto, si lascia in riposo per $^1/_2$ ora tenendo il bicchiere coperto, e poi si filtra alla pompa e si lava il precipitato con alcole concentrato fino ad asportare tutto il solfato manganoso. I liquidi filtrati si riuniscono in capsula di platino o di porcellana

[1] Smith adopera una soluzione di gr. 3 di solfato manganoso anidro in 500 c. c. d'acqua distillata e una soluzione tale di permanganato potassico cho 18,5 c. c. di essa equivalgano a 10 c. c. della soluzione manganosa. La soluzione di borace adoperata dallo Smith era a 1 %. Io adoperai la soluzioue di borace al 4 %, una soluzione manganosa al 6 ‰ e una permanganato di cont. gr. 2,2594 per 1000 c. c. di cui 20 c. c. corrispcndono a 10 c. c. di soluzione di solfato manganoso.

e a b. m. s'evaporano a secchezza. Si riprende il residuo con acqua, vi si aggiunge della soluzione di solfato di zinco (met. di Volhard — 7 c. c. di soluzione di solfato zincico a 80 %) si acidifica debolmente, si riscalda all'ebollizione e subito dopo si versa il tutto in un pallone tarato, vi si fa cadere un forte eccesso di soluzione titol. di permanganato, si porta al segno con acqua distillata, si agita e dopo riposo su porzioni aliquote si determina l'eccesso di permanganato potassico per mezzo d'una soluzione $N/_{10}$ d'acido ossalico, sia facendo cadere quest'ultimo nella soluzione permanganica fino al punto di scolorazione, sia per cogliere meglio il passaggio versando nella soluzione permanganica un eccesso misurato della soluzione ossalica e poi facendo cadere nel liquido così scolorato nuova soluzione permanganica titolata fino a colorazione rosea persistente.

Lo Smith in fine d'una sua nota fa osservare [1] che in alcuni casi nell'evaporare la soluzione in cui si trova l'eccesso di solfato manganoso da determinare, si separano dei fiocchi. Egli consiglia di sciogliere li in un po' d'acqua solforica ed evaporare la soluzione a secchezza. Nel mio caso ebbi sempre a constatare tale inconveniente. Questo precipitato fioccoso è costituito da biossido di manganese e deriva dalla scomposizione del piroborato per azione dell'acqua. Infatti si sa per gli studi fatti specialmente dal Joulin [2] che quando in una soluzione di borato alcalino e borato metallico v'è un eccesso di quest'ultimo, l'acqua decompone il borato metallico in ossido. E poichè diminuendo la dose d'acqua si rende più difficile questa scomposizione, la ho evitata adoperando il borace in soluzione per quanto possibile concentrata e adoperando alcole assoluto invece che alcole a 95 %. Il motodo così modificato mi condusse a risultati soddisfacenti come si può rilevare dai due specchietti seguenti, dei quali il 1° ha i risultati per l'uso di acido ossalico come ultimo reattivo, il 2° i risultati ottenuti usando in ultimo il permanganato per ossidare l'eccesso di acido ossalico.

(1) Chemic. News, t. XLVI, pag. 286.
(2) Ann. ch. phys. (4) t. XXX, pag. 272.

N di c. c. di borace	c. c. di $MnSO_4$ aggiunto	c. c. di $KMnO_4$ richiesto dall' ecc. di $MnSO_4$	$MnSO_4$ in eccesso (gr.)	$MnSO_4$ in combinaz.	B_2O_3 impiegata	B_2O_3 trovata	Differenza	trovato %
5	20	13,3	0,0399	0,0801	0,0731	0,0741	+ 0,001	101,3
"	"	13,8	0,0414	0,0786	"	0,0727	— 0,0004	99,5
"	"	13,26	0,0397	0,0803	"	0,0742	+ 0,0011	101,5

N. di c. c. di borace	N di c. c. di $MnSO_4$ aggiunto	N di c. c. di MnO_4K richiesto dall' ecc. di $MnSO_4$	$MnSO_4$ in eccesso (gr.)	$MnSO_4$ in combinaz.	B_2O_3 impiegata	B_2O_3 trovata	Differenze	trovato %
5	20	13,58	0,0407	0,0793	0,0731	0,0733	+ 0,0002	100,2
2,5	10	6,6	0,0198	0,0402	0,0366	0,0371	+ 0,0005	101,3
2,5	10	6,7	0,0201	0,0399	0,0366	0,0369	+ 0,0003	100,8

Metodo Thomson. — Ho voluto anche prendere in esame i processi di determinazione per via volumetrica mediante un alcali titolato in presenza d'un indicatore. Fatti dei saggi preliminari sopra gran parte degli indicatori proposti nella determinazione volumetrica dell'acido borico, giunsi alla convinzione che i migliori per sensibilità e per facilità di lasciar cogliere il limite di reazione sono il metilaranciato (Orango III Poirrier) e la fenolftaleina. Giudicai quindi che il metodo Thomson nel quale si usano tali indicatori fosse di processo più meritevole ad essere preso in considerazione. — A tal uopo io presi in esame questo processo seguendone scrupolosamente tutte le norme, e impiegando in ciascuna esperienza c. c. 2,5 di soluzione di borace al 4 % (1) ottenni i seguenti risultati:

N. c. c. di KOH $\frac{N}{10}$ richiesti per la neutraliz. dell'H_3BO_3	H_3BO_3 trovato	% trovato	% teorico	Media del % trovato
10, 6	0, 06479	64, 79	64, 92	64, 91
10, 62	0, 06491	64, 91	"	"
10, 64	0, 06503	65, 03	"	"

Jones (*Zeits. für anorg. Chem.* t. 20, p. 216) dice di essere giunto con questo metodo a risultati inesatti e li attribuisce all'azione che sull'indicatore esercita l'anidrite carbonica presente nei reagenti e

(1) Thomson (Chem. Centr. 1893, II, 287) tratta la soluzione acquosa di sale boracifero con acido solforico titolato, in presenza di aranciato di metile, fino al passaggio della colorazione gialla al rosso, e, scacciata l'anidr. carbonica, neutralizza l'eccesso di acido minerale mediante idrato potassico; titola poi l'acido borico libero con soluzione potassica di concentrazione nota e fenolftaleina, previa aggiunta di tanta glicerina fino a che la soluzione contenga il 30 %.

L'intervento di questo solvente si rende necessario per evitare la dissociazione intensa che i borati alcalini subirebbero al contatto dell'acqua, e la conseguente influenza sulla tinta finale, qualunque sia l'indicatore adoperato.

Come consiglia il Copaux (Compt. rend., t. 127, pag. 756) titolai la soluzione di potassa sopraindicata rispetto ad una soluzione nota di acido borico.

difficile ad allontanare, e alla difficoltà di preparare potassa decarbonata. Per eliminarla, egli, basandosi sulle esperienze di Küster propone l'impiego di $BaCl_2$ ma Stok la crede una precauzione inutile se non dannosa, e consiglia piuttosto l'ebollizione. — Dalle mie esperienze risulterebbe che con l'ebollizione si raggiunge bene l'intento.

Jones stesso per distruggere l'acidità minerale consiglia un miscuglio di KI e KIO_3, ma ciò io credo che sia affatto inutile prestandosi ottimamente allo scopo la soda o potassa in presenza di metil-aranciato. Concludendo adunque io posso affermare che il metodo Thomson è indicatissimo nell'analisi dei borati solubili, poichè ad una esattezza incontestabile accoppia la brevità assai vantaggiosa.

Determinazione per via spettroscopica. — Dati così i risultati delle mie esperienze relative ai processi finora adottati, esporrò i risultati ottenuti nelle ricerche del boro per via spettroscopica. In questo tentativo di determinazione quantitativa del boro mi sono strettamente tenuto al processo Föhr [1].

Primo mio scopo fu quello di vedere a qual grado di sensibilità giungesse lo spettro del boro, ed ebbi a convincermi, sin dalle prime prove, esser essa assai limitata in modo da escludere, secondo me, a priori una determinazione quantitativa di piccolissime dosi di detto elemento. Restandomi allora di vedere se il metodo spettroscopico fosse applicabile a soluzioni abbastanza concentrate, provai a stabilire la sensibilità massima dello spettro facendo cadere su 50 c. c. di acqua distillata tanti c. c. di soluzione di acido borico al 2 % fino ad avere l'apparizione delle righe e precisamente di quelle aventi la lunghezza d'onda 630 e 525 come le più sensibili. Esse sono molto larghe, splendenti e fugaci. Le cifre ottenute in varie prove abbastanza concordanti tra loro, comprovanti la costanza dell'apparizione di dette righe per una data concentrazione, m'assicurarono della possibilità dell'applicazione del metodo spettroscopico. Pertanto instituii delle esperienze preparando una soluzione di confronto contenente gr. 0,50 di acido borico in

[1] Zeits. für anal. Ch. t. 26, p. 79 (1887).

100 c. c. di acqua; ogni c. c. conteneva quindi gr. 0,005 di acido. D'altra parte sciolsi in 100 c. c. di acqua gr. 0, 40 dello stesso acido borico per modo che ogni c. c. della soluzione risultante ne contenesse gr. 0,004. Di tale soluzione mi prefissi di determinare il titolo.

Da una buretta, ho fatto gocciolare la soluzione di confronto a poco a poco in un bicchiere contenente 50 c. c. di acqua fino a che una goccia del liquido risultante posta nella spirale di platino mi rese visibile lo spettro formato dalle due righe accennate. Notai allora il numero di c. c. caduti dalla buretta nei 50 c. c. di H_2O distillai o ripetei l'operazione con una soluzione da analizzare, notai anche qui il numero di c. c. fatti cadere sui 50 c. c. di acqua necessari a farmi apparire le righe. Ottenuti i dati necessari procedetti al calcolo dell'analisi nel seguente modo: 17 è il numero di c. c. caduti nei 50 di acqua dalla buretta contenente la soluzione di confronto; la quantità di acido borico contenuta in essi e quindi in tutta la soluzione del bicchiere, cioè nei 67 c. c. (50 + 17) mi è data dal prodotto $0,005 \times 17 = 0,085$. Dividendo questa cifra per 67 avrò la quantità d'acido borico contenuta in un c. c. della soluzione del bicchiere: $0,085 : 67 = 0,0012686$. D'altra parte 23,1 sono i c. c. caduti in 50 d'acqua della buretta contenente la soluzione in esame. In ciascuno dei c. c. 73,1 (50+23,1) risultanti deve essere contenuta la stessa quantità di acido borico che in ognuno dei 67 c. c. della soluzione confronto; infatti perchè le due soluzioni dieno la stessa reazione allo spettroscopio devono contenere in volumi eguali la stessa quantità d'acido borico. — Perciò moltiplicando il peso dell'acido borico contenuto in ogni c. c. della soluzione per 73, 1 e dividendo per 23, 1 avrò la quantità di acido contenuto in ogni c. c. della soluzione in esame; moltiplicando questa quantità per 100 si avrà il $^0/_0$ di acido borico contenuto nella detta soluzione.

Risultati e calcolo di due esperienze.

I. soluz. di confronto c. c. 17 in 50 di H_2O = totale 67.
„ in esame c. c. 23,1 in „ „ = totale 73,1.
$0,005 \times 17 = 0,085$ H_3BO_3 contenuto nei 67 c. c. della soluzione di confronto.

0,085 : 67 = 0,0012686 H_3BO_3 contenuto in un c. c. della soluzione di confronto.

0,0012686 × 73,1 = 0,09273466 H_3BO_3 contenuto nei c. c. 23,1 della soluzione in esame.

0,09273466 : 23,1 = 0,0040144 H_3BO_3 contenuto in ogni c. c. della soluzione in esame.

Quindi nei 100 c. c. di detta soluzione vi sono di H_3BO_3 grammi 0, 40144 invece di gr. 0, 40 ; cioè il 100, 35 % della quantità reale.

Differenza 0,35 % in più.

II. soluz. di confronto c. c. 17 in 50 di H_2O = totale 67.

" in esame c. c. 23,2 in " " = totale 73,2.

0,005 × 17 = 0,085.

0,085 : 67 = 0,0012686.

0,0012686 × 73,2 = 0,09286152.

0,09286152 : 23,2 — 0,0040026 = quantità di H_3BO_3 contenuta in un c. c. della soluzione in esame; quindi in 100 c. c. 0,40026 invece di 0,40.

Trovato cioè il 100,06 % della quantità reale.

Differenza 0,06 % in più.

Dalle cifre ottenute risulta adunque che l'acido borico, allorquando è in quantità abbastanza rilevante, si può determinare con esattezza per via spettroscopica.

Queste esperienze saranno continuate allo scopo di constatare se la presenza di sali estranei abbia un'influenza nociva sulla buona riuscita del metodo spettroscopico.

Laboratorio di chimica farmaceutica e tossicologica della R. Università di Padova — Gennaio 1901.

Sull'azione del cloruro di solforile sull'etere metilico dell'acido protocatechico;

1.ª Nota di G. MAZZARA.

(*Giunta il 3 aprile 1901*)

Facendo seguito alle mie precedenti ricerche intraprese intorno all'azione del cloruro di solforile sugli eteri (metilico ed etilico) degli acidi ossi-benzoici, ho creduto opportuno di studiare l'azione di due molecole di detto cloruro acido sull'etere metilico dell'acido protocatechico.

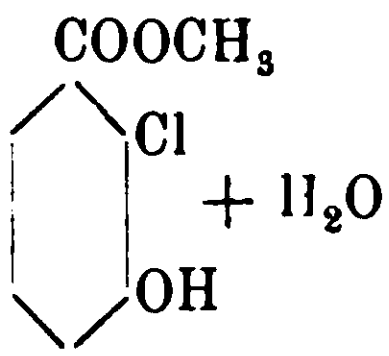
Le ricerche che fanno oggetto della presente nota dimostrano che in questa reazione si formano due dicloro-eteri isomeri; l'uno anidro, fusibile a 223-225° e l'altro contenente una molecola d'acqua di cristallizzazione è fusibile a 105°.

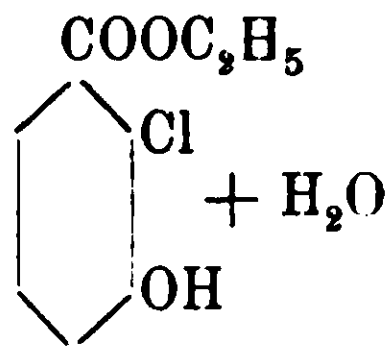
L'azione di due molecole di cloruro di solforile sull'etere metilico dell'acido protocatechico, si puo considerare adunque analoga a quella di una molecola di cloruro di solforile sull'etere etilico [1] dell'acido meta-ossi-benzoico, la quale dà pure origine a due monocloro eteri isomeri.

Per quanto sia poco rigoroso stabilire delle relazioni tra composti aventi composizione diversa, quali sarebbero i mono-cloro eteri dell'acido meta-ossi-benzoico, ed i dicloro-eteri dell'acido protocatechico, per quanto il materiale dei derivati clorurati degli ossi-acidi-benzoici sia pel momento abbastanza scarso, tuttavia il fatto che tanto nella clorurazione degli eteri dell'acido meta-ossibenzoico, quanto in quella dell'etere dell'acido protocatechico si formano due cloro derivati isomeri, mi spinge a far rilevare che in ambedue i casi uno dei due isomeri contiene una molecola d'acqua.

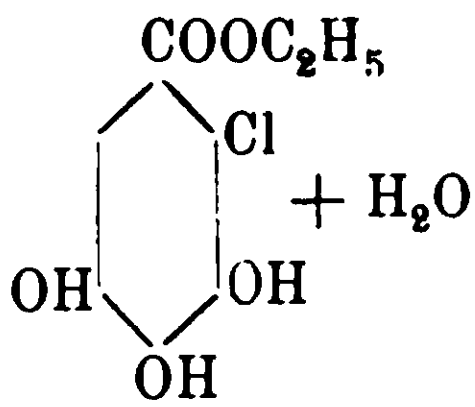
Riguardo alla costituzione di questi cloro derivati idrati è da notare che in essi havvi un atomo di cloro posto tra un'ossidrile ed il gruppo $CO - O - CH_3$ o, $CO - O - C_2H_5$ come nelle formule

[1] Gazzetta Chimica, vol. 29, p. 371.

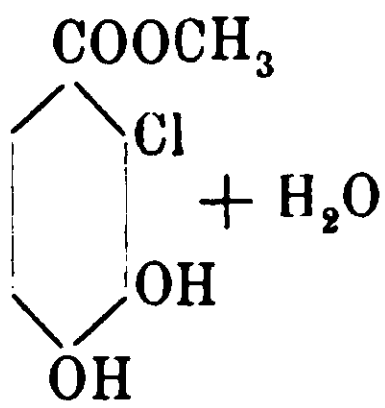




è pure da osservare che anche l' etere etilico dell' acido gallico, che descriverò in una prossima comunicazione, cristallizza con una molecola d'acqua ed ha una costituzione simile come risulta dal seguente schema:



Dovendo giudicare dalla resistenza che presenta l'etere metilico dell'acido dicloro-protocatechico idrato ad essere saponificato, sembra che ad esso corrisponda alla formula costituzionale



Pel momento non essendo nota con esattezza la costituzione dell'etere metilico dell'acido dicloro-protocatechico idrato, nei corrispondenti derivati monoclorurati non posso addurre altri esempi e quindi non sono lecite ulteriori deduzioni intorno all' influenza di gruppi sostituenti nei predetti derivati idrati, come pure sulla natura della loro acqua.

Le ricerche, che fanno oggetto di questa comunicazione, sono state intraprese già da tempo, ma per diverse ragioni e sopra tutto per le difficoltà che ho incontrato nella purificazione dei predetti dicloro-eteri non mi è riuscito possibile di ultimarle. Se quindi pel momento mi decido a descrivere semplicemente gli eteri metilici dei due acidi dicloro-protocatechici lo fo per prendere nota

nella lusinga di poter quanto prima ritornare sull'argomento con un più largo contributo di esperienze.

Parte sperimentale.

Azione di due molecole di cloruro di solforile sull'etere metilico dell'acido protocatechico.

L'etere metilico dell' acido protocatechico è stato preparato saturando con una corrente d'acido cloridrico gassoso l'acido protocatechico sciolto nell'alcol metilico.

L'etere impiegato per queste ricerche era stato cristallizzato dall'acqua e fondeva a 134^0.

Gr. 42 di etere metilico, sciolti in circa gr. 200 di etere assoluto, vennero a poco per volta, mediante imbuto a chiavetta, addizionati di gr. 67 di cloruro solforile (una molecola del primo per due di cloruro acido). Per facilitare la soluzione dell'etere metilico si riscalda un pò a bagno maria e si procede poi all' aggiunta del cloruro dopo che la soluzione si è raffreddata.

La reazione avviene a freddo in quanto che la temperatura della soluzione si eleva sensibilmente, ma lo sviluppo di acido cloridrico e di anidride solforosa non si manifesta che scaldando il tutto a bagno maria. Il riscaldamento venne protratto per circa sei ore sino quasi alla cessazione dei fumi.

Per l'esperienza mi servii d' un pallone della capacità di circa due litri, congiunto ad un apparecchio a ricadere disposto verticalmente e portante nella sua parte superiore un tubo a T pel quale passava l'imbuto a rubinetto. La branca libera del predetto tubo serviva per raccogliere i vapori acidi della reazione.

Si è osservato che riscaldando il miscuglio si separa una sostanza solida cristallina, la quale aumenta col progredire della reazione. Debbo qui far notare che tutta la quantità della sostanza che si separa non si deve solo alla sua insolubilità nell'etere solforico, ma parte alla diminuzione del solvente, che durante la reazione sfugge insieme ad un pò di cloruro di solforile.

La parte solida cristallina, separata per decantazione nel pallone stesso dalla soluzione eterea, si fa bollire dapprima con ben-

zolo, nel quale resta in gran parte indisciolto ed indi dopo essere stata separata dal predetto solvente, si tratta con una soluzione diluita e fredda di carbonato sodico, nella quale l'etere del dicloro acido si scioglie quasi completamente. La soluzione alcalina si filtra ed il filtrato si tratta con acido cloridrico. Si ottiene così un precipitato bianco, che, cristallizzato un paio di volte dall' alcool diluito si presenta sotto forma di aghi bianchi, tendenti debolmente al roseo, splendenti e fusibili a 223-225^0 decomponendosi leggermente.

Questi cristalli sia che si separino dall' acqua alcoolica o dall'acqua pura, non contengono acqua di cristallizzazione.

In fatti gr. 0, 8076 di sostanza, riscaldata per parecchie ore in una corrente d' aria secca non perdettero altro che gr. 0,0028, vale a dire su cento parti 0,34.

La teoria anche per un dicloro contenente una mezza molecola d'acqua richiede su 100 : acqua = 3,65.

La sostanza disseccata a 100^0 diede all' analisi i seguenti risultati:

gr. 0,3381 di sostanza diedero gr. 0,4040 di AgCl.
gr. 0,3560 „ „ „ 0,0906 di H_2O e gr. 0,5330 di CO_2.

Vale a dire su cento parti:

Carbonio	=	40,83
Idrogeno	=	2,82
Cloro	=	29,56

La teoria per la formula:

$$C_6H(OH)_2 \begin{matrix} COOCH_3 \\ \\ Cl_2 \end{matrix}$$

richiede su 100 parti:

Carbonio	=	40,51
Idrogeno	=	2,53
Cloro	=	29,95

Questo etere metilico dell' acido dicloro-protocatechico è poco solubile nell'acqua tanto a freddo che a caldo; dalle soluzioni boi-

lenti si separa per raffreddamento in pagliette rosee e splendenti. In presenza di acqua decompone a caldo i carbonati di bario e di calcio, dando così dei sali solubili i quali riprecipitano l'etere per aggiunta di acido.

La soluzione acquosa di questo etere dà coi sali ferrici una colorazione verde-cromo.

L'etere sciolto nei carbonati alcalini imparte alla soluzione una colorazione giallo-verdastra.

Per avere allo stato puro l'etere metilico dell' acido protocatechico è indispensabile seguire il processo sopra descritto, cioè di trattare a caldo il prodotto cristallino, che si separa, durante la reazione dalla soluzione eterea, dapprima con benzolo e poscia con soluzione di carbonato sodico. In una precedente operazione, tralasciando il trattamento con benzolo e carbonato sodico, e tentando di separare i due dicloro derivati isomeri mediante una serie di cristallizzazioni dell'alcool diluito, non sono riuscito che ad avere un prodotto fusibile a 220-222°, il quale all'analisi ha dato i seguenti risultati:

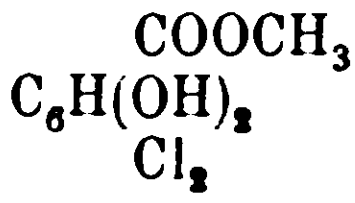
I. gr. 0,3922 di sostanza diedero gr. 0,4467 di AgCl.
II. „ 0,3618 „ „ „ 0,4190 di AgCl.

Vale a dire su cento parti:

I	II
Cloro = 28,20	Cloro = 28,65

La teoria pel dicloro derivato richiede su 100: Cloro = 29,95.

Tentando però di saponificare questo dicloro derivato fusibile a 220-222° mediante trattamento con potassa al 25 % riuscii invece ad averlo puro cioè fusibile a 223-225° e corrispondente per i dati analitici alla formula:



La soluzione eterea dalla quale venne per decantazione separata la parte cristallina abbandonò, concentrata convenientemente a bagno-maria, una nuova quantità di sostanza, la quale, decantata

dal liquido etereo, venne sottoposta al trattamento precedentemente descritto, cioè a dire bollita dapprima con benzolo e indi sciolta in una soluzione di carbonato sodico. In questa operazione si impiegò il benzolo proveniente dal primo spostamento. La soluzione alcalina filtrata e trattata con acido cloridrico diede un precipitato che cristallizzato varie volte dall'alcool diluito fondeva alla stessa temperatura dell'etere metilico dell'acido dicloro-protocatechico sopra descritto.

La soluzione eterea, dalla quale era stata per decantazione separata la seconda porzione del prodotto fusibile a 223-225°, venne svaporata. Si ottenne così un residuo bruno resinoso il quale venne mescolato con quello proveniente dallo svaporamento del benzolo che era stato impiegato a spostare la prima e la seconda porzione del prodotto fusibile a 223-225°.

Il miscuglio dei due residui si purificò facendolo digerire con una soluzione diluita di carbonato sodico la quale lasciò indisciolta una buona parte di sostanza resinosa. Il liquido alcalino si filtrò e si trattò con acido cloridrico; si ottenne così un precipitato voluminoso di color giallo impregnato di un pò di sostanza oleosa dalla quale si separò filtrandolo alla pompa. Per purificare ulteriormente questo prodotto lo si ridisciolse in carbonato di soda, si riprecipitò con acido cloridrico e si cristallizzò varie volte dall'acqua alcolica, nella quale facilmente si sciolse all'ebullizione.

Dopo sì fatto trattamento si ottenne un prodotto cristallizzato in lunghi aghi sottili, splendenti che contengono una molecola d'acqua di cristallizzazione.

Infatti:

gr. 0,9302 di sostanza, riscaldati a 100° in una corrente d'aria secca, perdettero gr. 0,0670 di acqua.

Vale a dire su cento parti: acqua = 7,20.

La teoria per la formula:

$$C_6H(OH)_2 \begin{matrix} COOCH_3 \\ \\ Cl_2 \end{matrix} + H_2O$$

richiede su cento parti: acqua = 7,06.

All'analisi ha dato i seguenti risultati:

gr. 0,3237 di sostanza idrata diedero gr. 0,3622 di AgCl.

gr. 0,4734 di sostanza diseccata diedero gr. 0,7101 di CO_2 e gr. 0,1232 di H_2O.

Vale a dire su cento parti:

Cloro	=	27,68
Carbonio	=	40,90
Idrogeno	=	2,89

La teoria per l'etere metilico dell'acido dicloro-protocatechico con una molecola d'acqua richiede su cento parti: Cloro = 27,84 e per il derivato anidro richiede su cento parti:

Carbonio	=	49,51
Idrogeno	=	2,53

Questo derivato allo stato idrato comincia a fondere sotto 100°. Cristallizzato dal benzolo, dopo essere stato disseccato, si separa in aghi bianchi che fondono a 105°. In soluzione acquosa dà coi sali ferrici una colorazione azzurro indaco. Come il suo isomero decompone a caldo i carbonati alcalini terrosi. È molto più solubile del primo nei solventi ordinari.

La sua facile solubilità, il suo punto di fusione, la reazione coi sali ferrici e la proprietà di cristallizzare con una molecola d'acqua, sono caratteri che lo distinguono nettamente dall'isomero precedentemente descritto.

Partendo da gr. 42 di etere metilico dell'acido protocatechico si sono ottenuti gr. 6 di derivato clorurato fusibile a 223-225°; e gr. 22 di quello fusibile a 105°.

Da quanto sopra ho esposto risulta dunque che per l'azione di due molecole di cloruro di solforile sull'etere metilico dell'acido protocatechico si ottengono due dicloro derivati isomeri di cui uno è anidro e fusibile a 223-225°, e l'altro contiene una molecola d'acqua e fonde, quando è disseccato, a 105°.

Ho già in corso delle esperienze riguardanti la saponificazione dei due predetti isomeri e l'azione d'una molecola di cloruro di solforile sugli eteri dell'acido protocatechico.

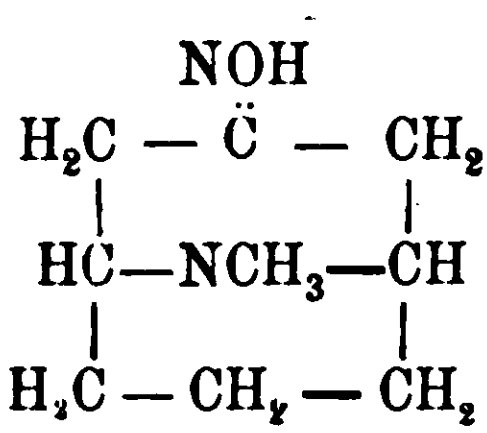
Parma. Istituto di Chimica. 2 Aprile 1901.

Studi sulla riduzione della granatonin-ossima e della metilgranatonina;

nota di A. PICCININI e G. CORTESE.

(*Giunta il 1° aprile 1901*)

Collo studio dei prodotti di riduzione dell'ossima della *n-metilgranatonina* si è potuto stabilire che l'ossima stessa, cui spetta la formola di costituzione seguente:



si può trasformare in due amine stereoisomere dette *metilgranatilamine*, a seconda che la riduzione operasi in ambiente acido con amalgama di sodio o in ambiente alcalino ed ad alta temperatura con alcool amilico e sodio (1).

Questi erano fino ad ora i soli casi di stereoisomeria osservati nel gruppo granatanico; perciò noi abbiamo esteso le ricerche anche sulla riduzione dell'ossima della *granatonina*, l'alcoloide secondario corrispondente alla metilgranatonina ed abbiamo riscontrato che anche in questo caso si rinnovano i fenomeni di isomeria suaccennati.

Ciò vale a confermare l'ipotesi emessa da uno di noi in una nota precedente, relativamente alle cause dell'isomeria stessa (2).

Contemporaneamente abbiamo studiato l'andamento dell'idrogenazione della metilgranatonina con alcuni riducenti e cioè con zinco ed acido acetico, stagno ed acido cloridrico, sodio ed alcool amilico, amalgama di sodio ed acqua. Coi tre primi dei mezzi riducenti citati abbiamo sempre ottenuto una totale trasformazione

(1) Gazz. chim. XXIX-II, p. 115.
(2) Piccinini, ib.

dell'alcaloide chetonico nell'alcool corrispondente già noto, *metilgranatolina* fondente a 100°. Il controllo dell'identità dei nostri prodotti coll'alcaloide alcoolico già noto fu eseguito non solo coll'esame delle basi allo stato libero, ma anche col confronto dei picrati ottenuti dalla massa greggia di riduzione; infatti cristallizzando frazionatamente questi sali ci convincemmo che essi non contenevano neppure traccio di picrati diversi da quello noto di metilgranatolina.

Coll'amalgama di sodio e l'acqua abbiamo ottenuto invece, oltre che una certa quantità di metilgranatolina, anche un prodotto di riduzione intermedio tra il chetone e l'alcool, cioè il *pinacone* della metilgranatolina; la formazione di questo prodotto già notata da Ciamician e Silber [1] è notevolmente favorita dal riscaldamento; siccome il metilgranatonin pinacone non è stato ancora descritto ne diamo i caratteri in questa stessa nota.

Parte sperimentale.

I.

Ossima della granatonina e suo comportamento coi riducenti.

Preparazione dell'ossima.

L'ossima fu preparata col metodo indicato da Piccinini e Quartaroli per la preparazione dell'ossima della metilgranatonina [1].

Ad una soluzione di etilato sodico fatta con 2 gr. di sodio e 40 c. c. di alcool assoluto, si mescolano gr. 3 di cloridrato di idrossilamina sciolti in 30 c. c. di alcool comune; dopo aver filtrato alla pompa per togliere il cloruro di sodio formatosi si aggiunge al liquido uno sciolto di gr. 5 di granatonina in 30 c. c. di alcool comune. Si mette a ricadere per circa 6 ore alla temperatura di 50°-60; si diluisce quindi con un egual volume di acqua e, dopo aver distillato l'eccesso di alcool a bagno m. si sottopone all'azione dell'anidride carbonica onde saturare l'alcali libero; di poi

[1] Gazz. chim. XXIX, p. II, pag. 117.

si satura il liquido con carbonato potassico in polvere e si estrae ripetutamente con etere, essendo l'ossima poco solubile in questo solvente. La soluzione eterea si concentra fino a piccolo volume, con che l'ossima separasi cristallizzata; per purificarla ulteriormente conviene sottoporla ad estrazione con etere in un apparecchio Soxhlet dopo completo essiccamento nel vuoto.

Il prodotto così ottenuto può servire benissimo per tutte le altre operazioni; per l'analisi può ancora ottenersi purissimo sciogliendolo in pochissimo alcool e riprecipitandolo con precauzione con etere secco. Si ha così una massa di cristallini incolori splendenti che fondono a 199° con un leggero rammollimento verso 180°.

Analisi. — Gr. 0,1726 di sostanza diedero c. c. 27,4 di azoto, misurato alla pressione di m. 0,758 e a 21°,4, pari a cc. 24,6 a 0° e 760 mm. e a gr. 0,03096 di azoto.

In cento parti di sostanza:

	trovato	calcolato per $C_8H_{14}N_2O$
N	17,9	18,2

Benzoilderivato della granatoninossima.

Una piccola quantità di ossima, sciolta in poca acqua e addizionata di una soluzione di carbonato sodico al 10 per cento si tratta con cloruro di benzile, sbattendo energicamente; dopo qualche tempo separasi una massa incolora che si raccoglie e si cristallizza dall'alcool comune, da cui cristallizza in prismetti splendenti fondenti a 165°.

Analisi. — Gr. 0,1642 di sostanza diedero gr. 0,4358 di CO_2 di CO_2 e gr. 0,0970 di acqua.

In cento parti di sostanza:

	trovato	calcolato per $C_{22}H_{22}O_3N_2$
C	72,40	72,9
H	6,6	6,1

Picrato.

Il cloridrato dell'ossima in soluzione acquosa leggermente acida, trattato con acido picrico dà degli aghetti del *picrato di granato-*

ninossima, molto solubili in alcool ed etere; questo sale fonde a 230° con lieve scomposizione verso 215°.

Analisi. — Gr. 0,1722 di sostanza diedero gr. 0,2774 di CO_2 e gr. 0,0739 di H_2O.

In cento parti di sostanza:

	trovato	calcolato per $C_{14}H_{17}O_8N_5$
C	43,94	43,83
H	4,79	4,47

Riduzione della granatoninossima con sodio ed alcool amilico.

ψ-granatilamina.

Si sciolgono in un palloncino gr. 4 di granatoninossima, polverizzata finamente, in 50 c. c. di alcool amilico anidro e puro, e si porta la soluzione all'ebollizione sopra un bagno di sabbia a ricadere. Si aggiungono quindi gr. 7 di sodio metallico in piccoli pezzetti; verso la fine si può aggiungere alquanto alcool amilico onde portare in soluzione le ultime traccio di sodio. La massa completamente raffreddata si scioglie in acido cloridrico diluito e si porta in un imbuto a robinetto onde separare l' alcool amilico che si lava a parte e ripetutamente con poca acqua. Tutti i liquidi acquosi provenienti dalie lavature si riuniscono alla porzione principale separata dall' alcool e si concentrano alquanto a b. m. onde eliminare l'alcool amilico rimastovi sciolto. Il residuo si tratta poi, raffreddando con una forte quantità di potassa in polvere e si estrae quindi la base posta in libertà, con etere.

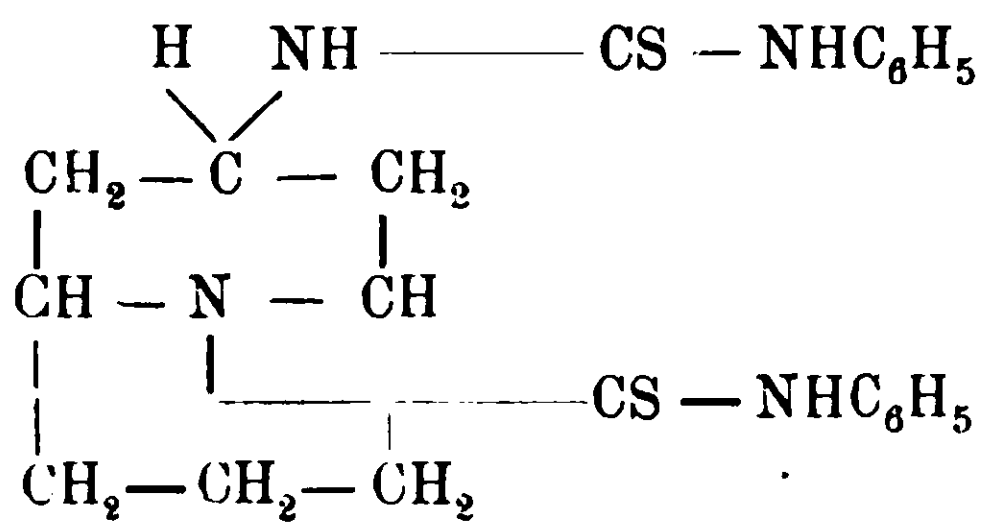
La *ψ-granatilammina* è solida e può esser cristallizzata dall' etere petrolico secco in cui è abbastanza solubile a caldo. Assorbe avidamente l'anidride carbonica dell' aria ed è notevolmente igroscopica; cristallizza in piccoli prismi incolori fondenti a 125° con leggero rammollimento.

Analisi. — Gr. 0,1544 di sostanza, essiccata su acido solforico, in presenza di potassa caustica, diedero gr. 0,3856 di CO_3 e gr. 0,1590 di H_2O.

In cento parti di sostanza:

	trovato	calcolato per $C_8H_{16}N_2$
C	68,13	68,6
H	11,5	11,4

ψ-granatilfeniltiourea — Gr. 0,6 di base sciolta in alcool si trattano con egual quantità di fenilisotiocianato, allungato con alcool; la reazione avviene rapidamente e in pochi istanti la massa si rapprende in un ammasso solido di fiocchi incolori; il prodotto, poco solubile nella massima parte degli ordinari solventi, può essere purificato sciogliendolo nell'alcool metilico e lasciandolo lentamente depositare da questo solvente; così ottenuto ha l'aspetto di polvere amorfa incolora e fonde costantemente a 216°. La reazione avviene tra una molecola di base e due di isotiocianato fenilico, cosicchè al prodotto di condensazione ora descritto deve spettare la formola seguente:



Analisi. — I. Gr. 0,1722 di sostanza diedero c. c. 21,2 di azoto a 21°,6 e m. 0,755 di pressione, pari a gr. 0,02384.

II. Gr. 0,1068 di sostanza diedero c. c. 13,4 di azoto misurati a 20°,8 e a m. 0,755 di pressione, pari a gr. 0,01513.

III. Gr. 0,1510 di sostanza diedero gr. 0,3572 di CO_2 e grammi 0,0946 di H_2O.

In cento parti di sostanza:

	trovato I.	trovato II.	trovato III.	calcolato per $C_{11}H_{26}N_4S_2$
C	—	—	64,53	64,4
H	—	—	7,00	6,3
N	13,8	14,16	—	13,6

Picrato. — Si ottiene trattando la soluzione alcoolica della am-

mina con la quantità calcolata di acido picrico (2 mol.) pure disciolto nell'alcool. Il picrato separasi in piccoli cristalli prismatici gialli poco solubili in alcool; si scompone senza fondere tra 230° a 247°.

Analisi. — I. Gr. 0,1794 di sostanza diedero gr. 0,2674 di CO_2 e gr. 0,0684 di H_2O.

II. Gr. 0,1928 di sostanza diedero gr. 0,2844 di CO_2 e grammi 0,0662 di H_2O.

In cento parti sostanza:

	trovato I.	trovato II.	calcolato per $C_{20}H_{22}O_{14}N_8$
C	40,6	40,24	40,10
H	4,27	3,84	3,71

Cloroplatinato. — Il cloridrato della base trattato con cloruro di platino in soluzione acquosa lascia depositare dei cristallini di cloroplatinato, in forma di prismetti giallo-ranciati chiari; è poco solubile in soluzione cloridrica e fonde a 256°.

Cloroaurato. — Questo sale è molto importante perchè servì per stabilire la differenza tra l'ammina ora descritta e l'altra ottenuta per riduzione dell'ossima con amalgama di sodio ed acido acetico. Si ottiene trattando la soluzione del cloridrato dell'ammina con cloruro d'oro; cristallizza in prismetti di colore giallo carico, poco solubili nell'acqua e fondenti a 208° con lievissima scomposizione.

Riduzione della granatoninossima
con amalgama di sodio e acido acetico.

-Granatilamina.

Gr. 2,5 di granatoninossima si sciolgono in 10 c. c. di alcool, si acidifica leggermente con acido acetico e si riscalda a b. m. verso 50°. Agitando continuamente si introducono a poco a poco dei pezzetti di amalgama di sodio al 4 % in modo da consumarne gr. 100 nello spazio di 4 ore; contemporaneamente si osserva che la reazione della miscela sia sempre lievamente acida e che la massa

contenga alcool in quantità sufficiente perchè l'acetato sodico rimanga sciolto. Terminata l'operazione si separa il mercurio dallo strato liquido soprastante e lo si lava ripetutamente; riuniti poi tutti i liquidi si fanno evaporare a b. m. onde eliminare l'alcool. Si riprende il residuo con poca acqua, si satura, raffreddando bene, con potassa e si estrae con etere. Questo solvente asporta un prodotto basico costituito da una miscela della ψ-granatilamina con la base isomera ricercata; la separazione diretta dei due alcalidi è molto difficile; la separazione indiretta, per mezzo dei sali non riesce bene, almeno a nostro avviso, che valendosi del cloroaurato. Perciò si salificano gli alcaloidi ricavati dalla soluzione eterea con acido cloridrico e si precipitano con cloruro d'oro. Si raccoglie il precipitato e lo si sottopone ad un'accurata cristallizzazione frazionata; il primo a separarsi, come meno solubile, è il cloroaurato di ψ-granatilamina; dipoi va depositandosi il cloroaurato della nuova base in lunghissimi cristalli filiformi di colore giallo-oro, fondenti a 238°-239°.

Analisi. — I. Gr. 0,3068 di sostanza essiccata nel vuoto su acido solforico diedero gr. 0,1462 di oro metallico.

II. Gr. 0,2482 di sostanza diedero gr. 0,1178 di oro metallico.

In cento parti di sostanza:

	trovato I.	trovato II.	calcolato per $C_8H_{16}N_2.(HAuCl_4)_2$
Au	47,75	47,46	48,09

La difficoltà incontrata nella separazione di questa granatilamina ci ha impedito di accumularne la quantità necessaria per procedere ad uno studio completo di tutte le sue proprietà; la differenza notevole esistente tra le proprietà del cloroaurato or ora descritto e quelle del cloroaurato della ψ-granatilamina si permettono però di ritenere comprovata l'esistenza dell'isomeria ricercata.

II.

Comportamento della metilgranatonina nella riduzione con amalgama di sodio in soluzione acquosa

Pinacone della metilgranatonina.

Gr. 10 di metilgranatonina si sciolgono in 50 c. c. di acqua e si trattano con amalgama di sodio al 4 per 100, mettendo di quest'ultima a poco a poco, un forte eccesso. La riduzione si prolunga d'ordinario per 5 giorni, operando a temperatura ordinaria, con un consumo totale di gr. 100 di amalgama; il rendimento, in queste condizioni è di circa il 3 per cento di metilgranatonina; il rendimento è però notevolmente maggiore e l'operazione più rapida, scaldando a b. m. L'operazione si sospende d'ordinario quando il precipitato polverulento e bianco che si forma in seno al liquido non aumenta più. Si separa allora il liquido soprastante al mercurio e si raccoglie per filtrazione il prodotto. Nel filtrato passa assieme alla soda caustica, la metilgranatolina che si forma assieme al pinacone e che si ricupera per estrazione con etere.

Il pinacone raccolto sul filtro lavasi con acqua e si purifica cristallizzandolo dall'alcool comune, da cui si separa in prismetti aghiformi incolori fondenti a 248° con leggero rammollimento.

Analisi. — Gr. 0,1444 di sostanza essiccata nel vuoto su acido solforico diedero gr. 0,3692 di CO_2 e gr. 0,1402 di H_2O.

In cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{18}H_{36}N_2O_2$
C	69,75	70,06
H	10,87	10,46

Il pinacone della metilgranatonina è poco solubile in acqua, benzolo ed etere; cogli acidi si salifica.

Cloroaurato. — La soluzione cloridrica del pinacone precipita abbondantemente per aggiunta di cloruro d'oro.

Il precipitato microcristallino si ridiscioglie in acqua bollente, ma a stento. La soluzione filtrata abbandona lentamente il sale cristallizzato in prismetti gialli fondenti a 229°.

Analisi. — Gr. 0,1170 di sostanza diedero gr. 0,0458 di oro.

In cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{18}H_{32}N_4O_2$ $(AuHCl_4)_2$
Au	39,5	39,9

Claroplatinato. — Ottiensi nello stesso modo che il cloroaurato; è più solubile di questo nell'acqua acidulata con acido cloridrico e separasene in prismetti che si scompongono verso 260° lasciando una massa che fonde a 285°.

Picrato. — Questo sale si ottiene in forma di precipitato microcristallino giallo, trattando la soluzione acquosa del cloridrato con uno sciolto acquoso di acido picrico. Purificasi per cristallizzazione dall'alcool diluito con egual volume d'acqua. Si scompone senza fondere a 260°.

Analisi. — I. Gr. 0,1388 di sostanza essiccata su acido solforico diedero c. c. 18,1 di azoto, misurati a 15°, 5 e m. 0, 752 di pressione, pari a gr. 0,0209.

II. Gr. 0,1816 di sostanza diedero gr. 0,3130 di CO_2 e gr. 0,0912 di H_2O.

In cento parti di sostanza:

	trovato I.	trovato II.	calcolato per $C_{30}H_{38}O_6N_8$
C	—	47,02	46,96
H	—	5,55	5,0
N	15,04	—	14,65

Comportamento del pinacone con alcuni reattivi.

Reazione col nitrato d'argento. — Dalla soluzione acquosa di nitrato d'argento, il pinacone precipita l'ossido d'argento al pari delle basi forti.

Reazione col cloruro mercurico. — Il cloridrato del pinacone trattato con cloruro mercurico dà un cloromercurato che cristallizza

in aghi sottili, raggruppati; esso fonde a 247° con rammollimento iniziantesi verso 240°.

Coll' *acido fosfomolibdico e fosfotungstico* la soluzione cloridrica del pinacone dà dei precipitati polverulenti di colore rispettivamente *giallo* e *bianco;* col *joduro potassico iodurato* da un precipitato vischioso color *marrone*, rapprendentesi in seguito in una massa solida nera; finalmente col *joduro mercurico-potassico* dà un precipitato giallo amorfo.

Bologna — Istituto di Chimica Generale della R. Università.

Metilenmalonamide e metilenbiureto;

nota di UGO SCHIFF.

(*Giunta il 16 aprile 1901*).

In altra memoria (1) ho fatto vedere che le asparagine ed i loro derivati metilici e metilenici si comportano nella reazione cupropotassica precisamente come lo prevede la teoria. Introducendosi il metilene per azione della formaldeide tutti questi composti perdono la capacità alla reazione biuretica. La prova che in questi casi il metilene entra nelle NH_2 aminiche sta appunto nel fatto, che in seguito a questa sostituzione si ha la separazione della funzione aminica da quella acida, così che i composti poi si comportano come acidi monobasici.

L'albumina sciolta, per mezzo di pochissima formaldeide si trasforma in una modificazione più solubile, che non coagula più al calore, ma che dà ancora la reazione biuretica. Volendosi applicare a questa modificazione dell'albumina i fenomeni osservati colle metilenasparagine, si giunge alla seguente alternativa:

O il metilene entra in gruppi NH_2 ed allora questi gruppi non sono identici coi gruppi NH_2 che rendono l'albumina capace della reazione biuretica, conclusione questa alla quale sono arrivato già in seguito a tentativi di disamidazione dell'albumina medesima (2).

(1) Gazz. chim. it., 29, 2, p. 285 (1899).

(2) Berichte 29, p. 1355 (1896). — Chemiker Zeitung. 21, p. 56 (1897).

O l'aldeide formica agisce sui gruppi NH_2, che non partecipano alla reazione biuretica ed essa nel tempo stesso agisce sostituendo ancora in altra maniera, o agisce in quest'ultima maniera soltanto.

Esempi di quest'ultimo modo d'azione della formaldeide si trovano appunto in due composti tipici per la reazione biuretica: la malonamide ed il biureto medesimo, mentre che ossamide, metilmalonamide e succinamide cristallizzano inalterate dalla loro soluzione nell'aldeide formica calda.

Metilenmalonamide.

Facendo agire la formaldeide sull'etere malonico Haworthe Perkin jun. [1] hanno ottenuto l'etere metilenmalonico $CH_2{=}C{=}(CO_2Et)_2$ ed i suoi prodotti di condensazione. La formaldeide agisce sulla malonamide, non in modo eguale, ma in modo analogo. La malonamide è molto solubile nell'acqua calda e col raffreddamento si depone la maggiore parte in grandi cristalli. Dalla soluziono nell'aldeide formica calda invece non cristallizza più niente. Evaporando la soluzione, prima a circa 60° e poi nel vuoto, rimane una massa vetrosa incolora, igroscopica, senza sapore nè odore. Bagnata di acqua gonfia e si mostra poi molto solubile; la parte non solubile è triossimetilene. Non sono riuscito nell'ottenere la sostanza in forma cristallina. Per l'analisi la sostanza polverizzata fu disseccata nel vuoto sino a peso costante. I valori raggiunti si approssimano a quelli richiesti dalla formula:

$$C_6H_{10}N_2O_4 = CH_2(CO.NH_2)_2 + 3CH_2O - H_2O$$

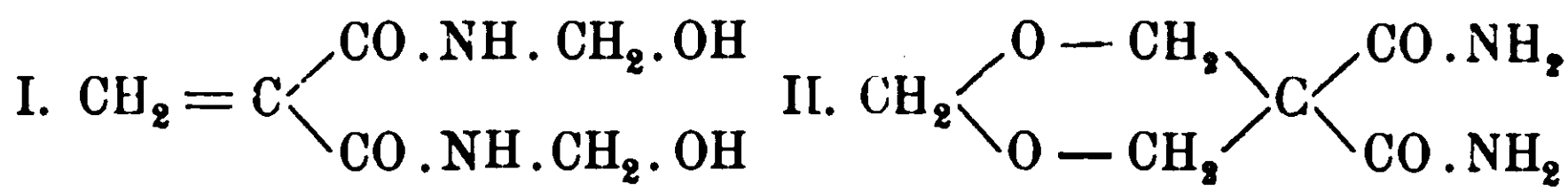
	calcolato	trovato
% C	41,38	42,76
„ H	5,74	5,98
„ N	16,10	16,38

La quantità di carbonio trovata concorderebbe meglio con la formula semplice $CH_2 = C = (CO.NH_2)_2$ (calcolato 42,11 %), ma tale formula richiederebbe il 24,56 % di azoto.

[1] Journ. of. the chem. Soc. 73, p. 339.

La metilenmalonamide è poco solubile nell'alcool. A caldo rammolisce a poco a poco e si decompone soltanto ad alta temperatura. Coll'idrato potassico sviluppa lentamente ammoniaca anche a freddo. Dà la reazione biuretica altrettanto forte quanto la malonamide. Col nitrato mercurico genera dei mercuridi bianchi, poco solubili.

Delle due formole della metilenmalonamide:



la I spiegherebbe ancora la formazione dei derivati mercurici, ma essa starebbe in opposizione con le altre reazioni; la II invece spiega *tutte* le reazioni molto bene. In favore della II parla anche la contemporanea formazione di triossimetilene ed il fatto che in generale i composti amidati favoriscono la polimerizzazione della formaldeide.

Per preparare i mercuridi, si aggiunge nitrato mercurico neutro alla soluzione acquosa e per mezzo di potassa molto allungata si satura a poco per volta l'acido liberatosi, avendo cura di mantenere la soluzione leggermente acida, di modo che il precipitato non assuma mai colore giallastro per ossido mercurico o per nitrati basici. I mercuridi sono perfettamente bianchi; le prime frazioni sono dense, quasi cristalline, le ultime frazioni sono più fioccose. A seconda della diluzione o della presenza di nitrati alcalini, si formano composti differenti per ricchezza in mercurio, che non possono mantenersi strettamente separati, nemmeno precipitando in sei o otto frazioni. Si tratta di tre composti:

$(C_6H_9N_2O_4)_2\overset{\prime\prime}{H}g$ col 36,7 % di Hg.

$C_6H_8N_2O_4 . \overset{\prime\prime}{H}g$ „ 53,8 % di Hg.

$(C_6H_7N_2O_4)_2\overset{\prime\prime}{H}g_3$ „ 63,7 % di Hg.

L'ultimo è quello che più facilmente si ottiene puro. Assai più importante che la composizione di questi mercuridi è la stessa loro esistenza, provando essa che l'idrogeno dei gruppi NH_2 è tuttora sostituibile e che perciò la sostituzione metilenica ha luogo nel

gruppo CH_2 della malonamide, come già pare comprovato dalla persistenza della reazione biuretica. D'altronde la malonamide si comporta col nitrato mercurico nello stesso modo ed in questo caso non può essere messo in dubbio, che la sostituzione del mercurio abbia luogo nelle amidi.

Metilenbiureto.

Malonamide e biureto si comportano colla formaldeide in modo quasi eguale. Per altro il comportamento del biureto ricorda di molto quello della urea. È noto che parecchi chimici si sono occupati dell'azione della formaldeide sull'urea, riuscendo a composti differenti, alle volte mescolati e di difficile separazione, così che la reazione fra questi due corpi non è per anco del tutto chiarita. Nel biureto si presentano quasi le medesime condizioni.

Il biureto è poco attaccato dalla formaldeide fredda. A caldo esso si scioglie in grande quantità. Scaldando per qualcho tempo a b. m. ed evaporando poi nel vuoto, si arriva ad una sostanza incolora della consistenza della trementina, che non si solidifica neppure dopo mesi. Si scioglie nell'alcool caldo, lasciando indietro un poco di triossimetilene; ma nè da questo solvente nè da altri si potè ottenere una sostanza solida. Parecchie analisi corrisposero a:

$$33\ \%\ C - 5{,}5\ \%\ H - 25{,}75\ \%\ N.$$

valori che non conducono a nessuna formula ammissibile.

Aggiungendo formaldeide ad una soluzione calda e sovrasatura di biureto nell'alcool, si separa una sostanza bianca compatta. Lavata con alcool, purificata poi sciogliendo nell'alcool caldo e disseccata nel vuoto, si giunge di nuovo alla sostanza vetrosa incolora. Disseccata per dei giorni nella navicella di platino l'analisi dà dei valori, i quali si approssimano, quantunque non troppo bene, a quelli richiesti dalla formola:

$$C_7H_{14}N_6O_6 = 2C_2H_5N_3O_2 + 3CH_2O - H_2O$$

	calcolato	trovato
% C	30,2	31,8
H	5,1	6,3
N	30,2	29,0

Evidentemente era frammescolato ancora un poco di un altro composto. Tutto il portamento parla in favore di una costituzione analoga a quella della metilenmalonamide, cioè

$$CH_2 \begin{cases} O - CH_2 - N(CO.NH_2)_2 \\ O - CH_2 - N(CO.NH_2)_2 \end{cases}$$

Metilenbiureto dà tuttora una reazione biuretica intensa, che prova che i gruppi NH_2 sono rimasti intatti. Di fatti la reazione biuretica fa difetto in quei derivati del biureto, in cui si ammette sostituzione nelle amidi come p. e.

$$NH \begin{cases} CO.NH \\ CO.NH \end{cases} CO \qquad NH \begin{cases} CO.NH \\ CO.NH \end{cases} C_2H_4 \qquad NH \begin{cases} CO.NH \\ HO.NH \end{cases} C_7H_6$$

Arc. cianurico — Ac. trigenico — benzalbiureto

Per mezzo del nitrato mercurico il metilenbiureto dà dei mercuridi e si comporta come il metilenmalonamide ed il biureto [1]. Anche qui, a seconda dell'allungamento e della presenza di acido libero, si formano parecchi composti. Da preparati differenti di metilenbiureto e per mezzo di precipitazione frazionata furono ottenuti molti preparati di mercuridi. Sono polveri bianchissime, pesanti, in cui fu trovato un minimo di mercurio del 52 al 53 %, un massimo del 68 al 69 % ed altre porzioni intermedie col 56 al 62 % di mercurio e con la media totale del 59 %. I mercuridi col 56 al 64 % di Hg, sciolti in acido cloridrico molto allungato e riprecipitati per mezzo della potassa allungata in modo che la soluzione si mantiene sempre acida, conducono a composti sempre più ricchi di mercurio. Ma anche ripetendo tale operazione, non si potè superare il massimo superiore di 68-69 % di Hg.

[1] Conf. Gazz. chim. it. 28, p. 18.

La composizione dei mercuridi parla piuttosto in favore della formula sopracitata $C_7H_{14}N_6O_6$. Per sostituzione dell'idrogeno nelle amidi ne derivano i composti:

$(C_7H_{11}N_6O_6)_2Hg_3$ con 52,2 % Hg (limite inferiore).

$C_7H_8N_6O_6.\overset{II}{Hg}_3$ con 68,8 % Hg (limite superiore) e

$C_7H_{10}N_6O_6.\overset{II}{Hg}_2$ con 59,4 % Hg.

se le porzioni intermedie non erano tuttora dei mescugli dei composti limiti. I mercuridi del biureto sono composti assai stabili, quelli invece del suo derivato metilenico principiano a decomporsi già nell'acqua calda e, massime in presenza di pochissimo alcali libero, anneriscono per via di riduzione di mercurio.

Intendo di tornare più tardi su questi derivati metilenici, in parte per l'ulteriore esame del metilenbiureto più ricco di carbonio, in parte per esaminare se non si può arrivare a composti solidi, partendo dagli eteri malonico ed allofanico metilenati.

I composti qui descritti non sono ancora sufficientemente studiati, ma ne resulta con certezza che i derivati metilenici della malonamide e del biureto sono, quanto alla loro costituzione, del tutto differenti dalle metilenasparagine. Nei due casi nascono dei composti molto più solubili; ma mentre che sparisce la reazione cupropotassica nelle asparagine, essa rimane inalterata nei relativi derivati delle due amidi.

A seconda delle loro proprietà queste amidi metilenate possono essere benissimo paragonate alla modificazione dell'albumina, conseguita per mezzo dell'azione della formaldeide e nella quale pure persiste la reazione cupropotassica. Del resto dimostrerò più tardi, che nell'albumina non è da escludersi una contemporanea sostituzione metilenica anche nelle NH_2 dei gruppi amidati.

Appendice:

Dosamento del mercurio nei suoi composti organici azotati.

I composti accennati nella precedente nota richiesero molti dosamenti di mercurio, per i quali furono provati diversi metodi. Con

nessuno di questi metodi si potè riuscire a buoni resultati, se prima la sostanza organica non era distruttta completamente a segno tale che la soluzione era libera di composti azotati. A quest'uopo servì l'evaporazione con poca acqua regia, eventualmente aggiungendo qualche cristallo di clorato potassico. In queste soluzioni il mercurio si trovò poi allo stato di bicloruro, il quale esclude l'applicazione del metodo volumetrico di Volhard per mezzo del solfocianato ammonico. Il tentativo di trasformare il cloruro in solfato, riscaldando con poco acido solforico concentrato, non condusse facilmente ad una trasformazione completa. Infine con tutte queste operazioni si perde il vantaggio del metodo volumetrico, cioè la rapida esecuzione dell'analisi.

Fu tentato pure di separare il mercurio per mezzo dell'acido ipofosforoso, per sciogliere poi il metallo nell'acido nitrico. Si lavò il mercurio per decantazione, facendo passare le acque per un piccolo filtro, che quindi fu estratto coll'acido nitrico. Malgrado tutte le cure si ebbero delle perdite assai piccole ed invisibili in volume, ma che condussero a perdite del 2 al 3 per $^0/_0$ in peso. Nel sublimato fu trovato in questo modo il 71,50 $^0/_0$ di Hg invece del 73,85 $^0/_0$. Una perdita di soli 0,15 di millimetro cubo di mercurio spiega già la mancanza.

Rimane il dosamento come solfuro per mezzo dello idrogeno solforato o del solfocarbonato ammonico, o quello come calomelano per riscaldamento coll'acido fosforoso, raccomandato da Vanino e Seubert [1], ma sempre dopo completa distruzione della sostanza organica. Il metodo all'acido fosforoso ha il vantaggio che non è necessaria la completa eliminazione dell'acido nitrico, la quale invece è naturalmente richiesta nell'applicazione dell'idrogeno solforato. L'esecuzione è un po' lunga per via del lavoro preparatorio e del disseccamento su filtro pesato, ma i due metodi danno resultati buoni e quasi identici. Per il confronto seguono qui i dosamenti in una serie di separazione frazionata di mercurldi ottenuti dal metilenbiureto.

Frazione:	Sostanza:	Diedero:	Mercurio:	per cento:
I.	g. 0,3397	0,2077 HgS	0,1791	52,71
	0,2830	0,1754 HgCl	0,1490	52,66

[1] Berichte 1897, p. 2808.

Frazione:	Sostanza:	Diedero:	Mercurio:	per cento:
II.	0,4021	0,2875 HgS	0,2478	61,64
	0,3782	0,2732 HgCl	0,2321	61,37
III.	0,3501	0,2692 HgS	0,2321	66,29
	0,3399	0,2639 HgCl	0,2242	65,96
IV.	0,3881	0,3071 HgS	0,2647	68,21
	0,2920	0,2344 HgCl	0,1991	68,20

Dalle prove eseguite resulta, che non soltanto corpi organici azotati combinati, ma anche quelli semplicemente fram mescolati, possano falsare i dosamenti di mercurio, se non prima questi corpi vengono distrutti. Sublimato p. e. aggiunto di poca ossamide diede valori buoni soltanto dopo distruzione di questa per mezzo dell'acqua regia.

Quasi quarant'anni or sono potevo dosare il mercurio in derivati anilici dei nitrati di mercuramine, sciogliendo questi in potassa allungata e trattando direttamenta coll'idrogeno solforato.

La precipitazione principia soltanto quando l'idrato potassico è trasformato in solfidrato. Il solfuro di mercurico (si separa poi in forma di polvere finissima, che rende alquanto lenta la filtrazione. È questo l'unico inconveniente di fronte al vantaggio che operazioni preparatorie non sono richieste. D'altronde i derivati metilenici descritti non permettono l'applicazione di soluzioni alcaline. In seguito a ripristinazione di formaldeide si ha già a freddo riduzione metallica del mercurio. Per la medesima ragione non si poteva pensare alla separazione del mercurio in forma di ossido.

In tutti questi tentativi, come pure nelle numerose analisi dei descritti composti metilenici il Dott. A. Mazzucchelli mi fu instancabile collaboratore ed io gli rendo qui i miei sentiti ringraziamenti.

Firenze — Istituto di Studi superiori.

Azione del sodio e dell'idrossilammina sopra i fenilidrazoni dell'etere cianacetico e sintesi dell'etere cianossalacetico;

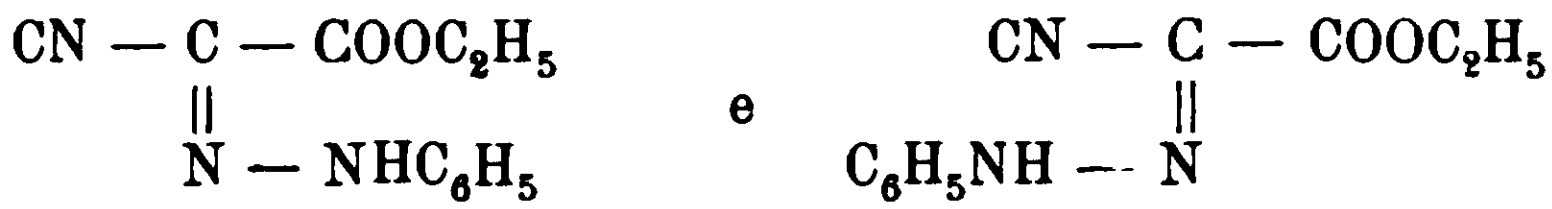
nota di CORRADO BERTINI.

(*Giunta il 7 giugno 1901*).

Per azione dell'acetato di diazobenzolo sopra l'etere cianacetico, Krückeberg [1], otteneva un fenilidrazone α dell'etere cianacetico dal p. f. 125°, che, o col semplice riscaldamento sopra il suo punto di fusione, o con poche gocce di acido cloridrico concentrato aggiunte alla soluzione alcoolica calda, si trasformava nella forma stereoisomera β, fondente a 82°.

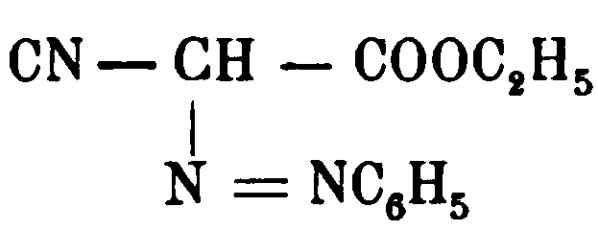
Più tardi Weissbach [2] trasformava il composto α di Krückeberg in un altro derivato, fondente a 84°, facendo passare per diverso tempo una corrente di anidride carbonica in una soluzione idroalcoolica, tenuta alla temperatura di 60°, del sale potassico del detto fenilidrazone.

Questi tre derivati furono considerati, i primi due (α, p. f. 125° e β p. f. 82°) come forme stereoisomere.



$$\begin{array}{l} CN - C - COOC_2H_5 \\ \quad\;\; \| \\ \quad\;\; N - NHC_6H_5 \end{array} \quad \text{e} \quad \begin{array}{l} CN - C - COOC_2H_5 \\ \quad\;\; \| \\ C_6H_5NH - N \end{array}$$

il terzo (γ, p. f. 84°), come l'azocomposto



$$\begin{array}{l} CN - CH - COOC_2H_5 \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; N = NC_6H_5 \end{array}$$

I primi due si presentano in cristalli gialli differenti fra loro e danno i medesimi acetilderivati, il terzo invece si presenta in cristalli rosso-aranciati e non dà acetilderivati.

[1] Journal für pr. Ch. (2) 49-323.
[2] „ „ (2) 57-201.

I tre composti sono parimente solubili negli idrati alcalini, col quale formano un sale.

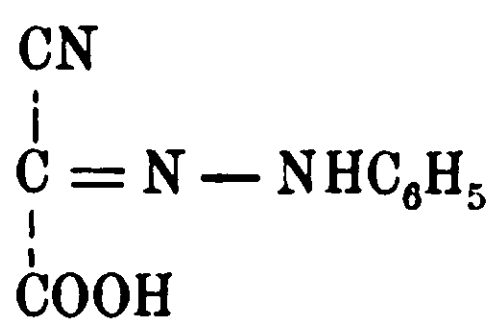
La soluzione alcoolica di sodio su questi composti, dà a caldo origine a prodotti di saponificazione differenti secondo che l'azione del calore è più o meno prolungata.

Quando si tratta il fenilidrazone β dal p. f. 82°, con soluzione idroalcoolica di sodio e si riprecipita con acido cloridrico, si forma, come già fu osservato da Krückeberg il prodotto α, fondente a 125°.

Analogamente succede trattando l'azocomposto γ, di Weissbach, in simile maniera. Da questo comportamento naturalmente ne risulta che lo studio dell'ulteriore azione saponificante del sodio alcoolico, si riduce solamente al composto α, poichè in questo si trasformano subito gli altri due più instabili col trattamento con sodio alcoolico e successiva precipitazione con acido cloridrico.

Preparazione del fenilidrazone dell'acido cianacetico.

Trattando a bagno-maria e per breve tempo la soluzione del fenilidrazone α dell' etere cianacetico con soluzione alcoolica di sodio nella proporzione di una molecola di sodio per una di fenilidrazone ne precipita parte del sale sodico, che si scioglie facilmente in acqua e che per aggiunta di acido cloridrico dà la sostanza primitiva immutata. Se però si prolunga questo trattamento a caldo per più tempo (un' ora circa), si forma pure un sale sodico solubile in acqua, ma che per aggiunta di acido cloridrico precipita con leggero sviluppo di CO_2 e di tracce di HCN, una sostanza gialla, che, ripetutamente cristallizzata dall'alcool acquoso e dall'acqua bollente, in cui è discretamente solubile, fonde a 157° con decomposizione. Si presenta in minuti cristalli gialli splendenti e all'analisi dimostra essere il *fenilidrazone dell'acido cianacetico.*



Infatti all'analisi si ebbe per

I. Gr. 0,344 di sostanza, gr. 0,7283 di CO_2 e gr. 0,1275 di H_2O.

II. Gr. 0,3608 di sostanza, gr. 0,7634 di CO_2 e gr. 0,1319 di H_2O.

	trovato I	trovato II	calcolato per $C_9H_7O_2N_3$
C %	57,74	57,70	57,14
H „	4,11	4,36	3,70

L'acido che in tal guisa si ottiene non è mai perfettamente puro, come si vede anche dalle analisi, ma contiene un altro prodotto che si forma con questo trattamento e che verrà descritto più avanti. Talvolta anzi la preparazione non riesce e la rendita del prodotto purificato in ogni caso è sempre piccolissima.

Si ottiene invece esclusivamente, sebbene non in grande quantità, il fenilidrazone dell'acido cianacetico, nella preparazione dell'azocomposto già citato (p. f. 84°) di Weissbach.

Quando cioè si fa passare a lungo una corrente di anidride carbonica nella soluzione idroalcoolica a 60° del sale sodico del fenilidrazone α (p. f. 125°) dell' etere cianacetico, si ottiene un deposito di un miscuglio dei derivati β e γ.

Le acque madri, dopo completa eliminazione di alcool e filtrate, precipitano (sviluppando anidride carbonica per decomposizione del carbonato sodico formatosi) con acido cloridrico una sostanza gialla, che cristallizzata dall'acqua bollente fonde a 157° con decomposizione e che all' analisi dimostra essere il fenilidrazone dell' acido cianacetico.

Gr. 0,2516 di sostanza diedero gr. 0,531 di CH_2 e gr. 0,0964 di H_2O.

	trovato	calcolato per $C_9H_7O_2N_3$
C %	57,55	57,14
H „	4,25	3,70

Il fenilidrazone dell' acido cianacetico si presenta, cristallizzato dall'acqua, in pagliette gialle splendenti. È solubilissimo in alcool, acetone, acido acetico, anche diluiti. È pochissimo solubile in benzolo, e quasi affatto nella ligroina. Riscaldato sopra il suo punto di fusione si scompone con sviluppo di anidride carbonica.

Preparazione del fenilidrazone della cianoformaldeide.

Come sopra è stato detto, quando si tratta il fenilidrazone α dell'etere cianacetico, con sodio alcoolico a caldo per non molto tempo, si forma contemporaneamente al fenilidrazone dell' acido cianacetico, in discreta quantità un'altra sostanza, che si può ottenere esclusivamente, quando si riscaldi la soluzione per molto tempo, fino a ridurre a metà il volume del liquido, e prendendo un leggero eccesso di sodio. Il precipitato di sale sodico che si forma è solubilissimo in acqua e precipita per aggiunta di acido cloridrico una sostanza gialla, ricristallizzabile dall'acqua bollente in lunghi e sottili aghi gialli. Fonde a 162° senza decomposizione e corrisponde al *fenilidrazone della cianoformaldeide.*

$$CN - CH = N - NHC_6H_5$$

I. sostanza gr. 0,3237, CO_2 gr. 0,7916, H_2O gr. 0,1574
II. „ „ 0,3389, „ 0,8226, „ 0,1523
III. „ „ 0,3583, „ 0,8675, „ 0,1655
IV. „ „ 0,2927, N cm.³ 67,5 a t.ª 7° e mm. 780 di p. atm.

	trovato				calcolato per $C_8H_7N_3$
	I	II	III	IV	
C %	66,69	66,19	66,03	—	66,20
H „	5,40	4,99	5,13	—	4,82
N „	—	—	—	28,74	28,96

Il fenilidrazone della cianoformaldeide è solubilissimo in alcool da cui riprecipita per aggiunta di acqua, è solubile nell' acqua bollente, nell'acido acetico glaciale a freddo; ed in quello al 50 % a caldo, da cui a freddo riprecipita: nell'idrato sodico e nell' ammoniaca è pure solubile: con quest' ultima fa un sale facilmente decomponibile col calore. Per doppia decomposizione dà sali di argento, di bario, di rame ecc.

Azione dell'acido nitroso sul fenilidrazone della cianoformaldeide.

Sciogliendo il fenilidrazone della cianoformaldeide in acido acetico e quindi aggiungendo nitrito sodico lentamente goccia a goccia, il liquido si colora in rosso con sviluppo di calore. Per aggiunta di acqua precipita una sostanza gialla, sericea splendente, solubile a freddo in alcool, in benzolo, e a caldo nell'acqua, dalla quale ritorna fuori a freddo in splendidi aghi lucenti gialli dal p. f. 157°-158°.

All'analisi si ebbe per

I. Gr. 0,35 di sostanza, gr. 0,7096 di CO_2 e gr. 0,1193 di H_2O.

II. Gr. 0,1171 di sostanza, cm.^{3} 47,4 di N alla t.^{a} 14° e a mm. 753 di pressione.

	trovato I	trovato II	calcolato per $C_3H_6ON_4$
C %	55,29	—	55,10
H „	3,78	—	3,45
N „	—.	32,23	32,18

Corrisponde adunque al *nitroso-composto del fenilidrazone della cianoformaldeide.* È solubile negli alcali, da cui torna fuori per aggiunta di acidi. Per doppia decomposizione si possono ottenere i sali di rame, di argento, bario, piombo ecc.

Questo nitroso-composto in soluzione acetica con stagno metallico e poche gocce di acido cloridrico, non è suscettibile di una netta riduzione.

Saponificazione del fenilidrazone della cianoformaldeide.

Scaldato lungamente a bagno-maria con potassa alcoolica in apparecchio a ricadere, il fenilidrazone della cianoformaldeide, dà un abbondante sviluppo di ammoniaca, e si forma una sostanza solida gialla. Svaporato l'alcool, e ripreso il residuo con acqua, si ha per aggiunta di acido cloridrico nella soluzione, un precipitato

scuro, che si raggruma ed indurisce, con sviluppo di bollicine gassose di acido cianidrico.

La sostanza formatasi è solubilissima in alcool, acido acetico, etere acetico, acetone a freddo. Purificato il meglio possibile fondeva verso 140° con decomposizione. Non fu potuta analizzare perchè si forma sempre in piccole quantità, e perchè non fu potuta ottenere in un grado sufficiente di purezza, per la grande solubilità che presenta in tutti i solventi ordinarii.

Quando però si consideri che la sostanza di partenza non è altro, in fondo, che il *nitrile del fenilidrazone dell'acido gliossilico*, con molta probabilità il prodotto resultante dalla saponificazione sarà il *fenilidrazone dell'acido gliossilico*,

$$COOH - CH = N - NHC_6H_5$$

già studiato da Elbers [1] e col quale concorda nel punto di fusione, e nella proprietà.

Azione dei diazocomposti sul fenilidrazone della cianoformaldeide.

Quando si aggiunge acetato di diazobenzolo alla soluzione acquosa del sale sodico del fenilidrazone della cianoformaldeide in proporzioni equimolecolari, si ha un abbondante precipitato rosso, e leggero sviluppo di acido cianidrico. Il composto ottenuto, ricristallizza dall'alcool diluito in minuti cristalli rossi, e possiede il p. f. 162°.

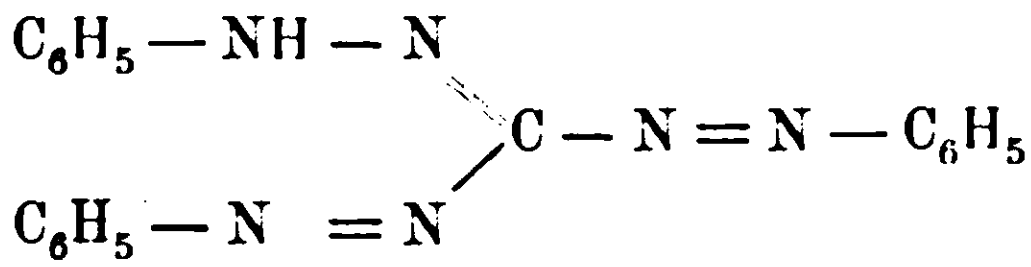
All'analisi si ha per:

I. gr. 0,2266 di sost., gr. 0,5748 di CO_2 e gr. 0,107 di H_2O.
II. gr. 0,2281 „ „ gr. 0,5805 di CO_2 e gr. 0,1095 di H_2O.
III. gr. 0,1206 „ „ cm³ 26,4 di N a t. 9° e mm. 775 di pressione.

	trovato			calcolato per $C_{19}H_{16}N_6$
	I	II	III	
C %	69,18	69,41	—	69,51
H „	5,24	5,31	—	4,87
N „	—	—	26,8	26,17

[1] Annalen di Liebig (227) pag. 353.

Corrisponde adunque all'*azofenilformazilmetano* o *formazilazobenzolo.*



studiato già da Pechmann (1), da Bamberger e Wheelwright (2) e da Wislicenus (3) infine, che lo preparò appunto dal fenilidrazone dell'acido gliossilico. Il composto da me ottenuto concorda infatti e nel punto di fusione e nei caratteri, poichè similmente a quello di Wislicenus con acido solforico concentrato a freddo si scioglie e si colora la soluzione intensamente in verde-bluastro, e per aggiunta di acqua precipita una sostanza rosso-mattone.

Azione dell' idrossilammina sopra i fenilidrazoni α e β dell'etere cianacetico.

Un peso molecolare di fenilidrazone α o β dell'etere cianacetico, sciolto in una quantità conosciuta di idrato sodico all' 8 % circa, si tratta con poco più del doppio del peso molecolare di cloridrato di idrossilammina sciolto nell'acqua: si ha una completa soluzione rossa che si scalda per mezz' ora circa a bagno maria, dove sviluppa leggermente del gas. Dopo 12 ore si precipita con la quantità calcolata di acido cloridrico per saturare l' eccesso di idrato sodico non neutralizzato dall'acido cloridrico del cloridrato di idrossilammina. Si forma allora con forte sviluppo di acido cianidrico, un precipitato giallo.

Il nuovo composto è un miscuglio di due sostanze, separabili con estrema facilità l' una dall' altra, poichè l' una è solubilissima nell'alcool l'altra invece non lo è quasi affatto.

Si bolle adunque il composto ottenuto con alcool e filtratolo, si evapora l'alcool, si riprende il residuo con acqua bollente che a freddo deposita un corpo cristallizzato giallo-bruno che fonde a 162°.

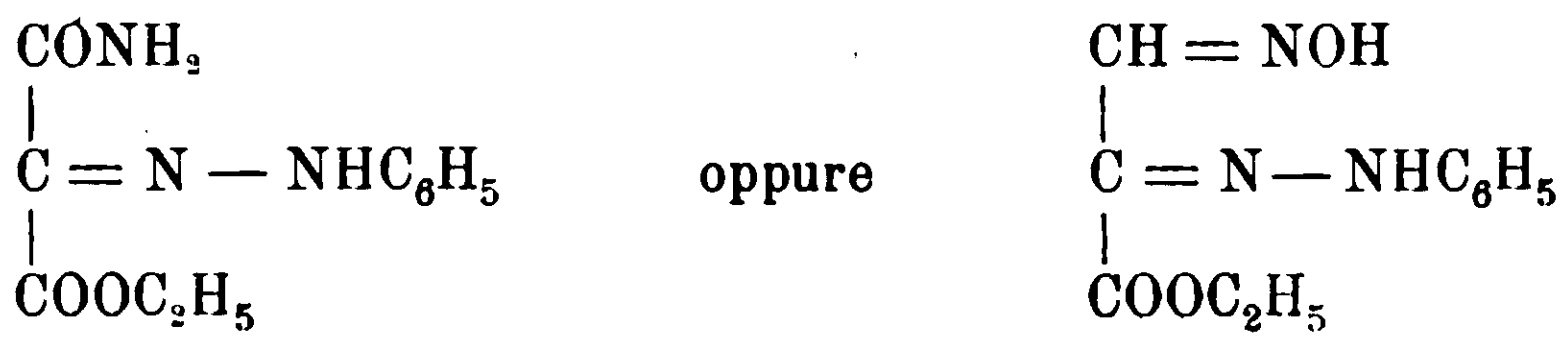
(1) Berichte 25, pag. 3189.
(2) „ 25, „ 3205.
(3) „ 25, „ 3457.

Questa sostanza si forma in piccola quantità e non si forma affatto, quando si opera completamente a freddo.

All'analisi diede i seguenti risultati.

	trovato	calcolato per $C_{11}H_{13}O_3N_3$
C %	55,39	56,17
H „	6,02	5,52

Corrisponde adunque o all'ammide o all'ossima, secondo le formule strutturali seguenti:



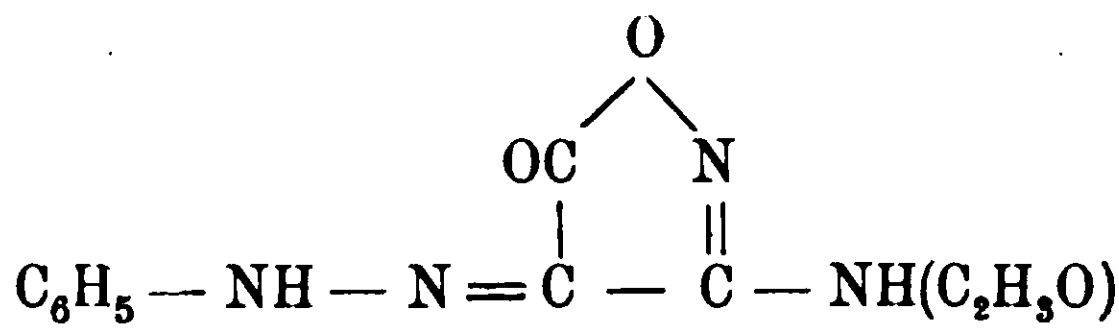
La sostanza rimasta indietro dopo trattamento con alcool bollente, nel quale è quasi affatto insolubile, come pure in tutti gli altri solventi, ha le proprietà di un acido. Per purificarla si scioglie a caldo nell'acqua ammoniacale, si filtra la soluzione limpida gialla, e si precipita con un acido diluito. Si forma in tal modo un precipitato voluminoso giallo-canarino, che a 165° deflagra senza fondersi. Per questa proprietà appunto fu impossibile farne l'analisi. Ha le proprietà di dare dei sali di bario, argento, rame, piombo ecc., e bollito con soluzione di idrato sodico al 12 % circa dà un sale sodico, abbastanza ben cristallizzato, ma solubilissimo in acqua.

Scaldando questa sostanza con anidride acetica si scioglie e per aggiunta di acqua e riscaldamento successivo per decomporre l'eccesso di anidride, si ottiene un bellissimo acetilderivato che cristallizza dall'alcool. Viene meglio purificato e ben cristallizzato sotto forma di pagliette giallo-lucenti, da un miscuglio di alcool etilico ed amilico. A 178-180° diviene rosso ed a 182° si decompone con sviluppo gassoso.

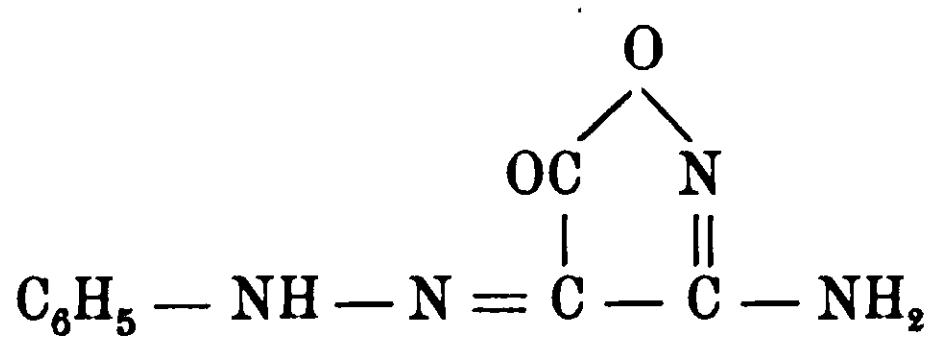
All'analisi:

	trovato	calcolato per $C_{11}H_{10}O_3N_4$
C %	54,19	53,66
H „	4,42	4,07

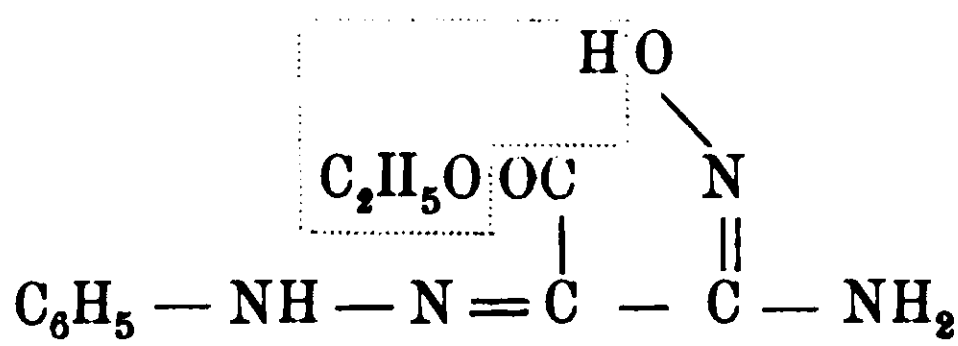
Corrisponde adunque al *fenilidrazone dell' acetil-aminoisoossiazolone*



Per cui il composto deflagrante da cui deriva è da considerarsi come il *fenilidrazone dell'aminoisoossiazolone*



oppure potrebbe essere anche l'*ammidossima* corrispondente al fenilidrazone dell'etere cianacetico



che sotto l'azione dell'anidride acetica si fosse chiusa eliminando alcool, dando l'ossiazolone acetilato sopradetto.

Etere cianoossalacetico.

Prendo occasione dalla presente nota per descrivere la preparazione dell'etere cianossalacetico, il cui sale sodico si forma quando si mescolano insieme pesi equimolecolari di etere ossalico ed etere cianacetico e aggiungendo questo miscuglio a poco a poco ad una soluzione della corrispondente quantità equimolecolare di sodio in alcool assoluto. Il liquido dapprima si rende opalescente, poi diviene leggermente giallastro, si ha un leggero sviluppo di calore, ma il sale sodico rimane in soluzione. Si lascia evaporare all'aria l'alcool, ed al sale sodico che rimane indietro, sotto forma gela-

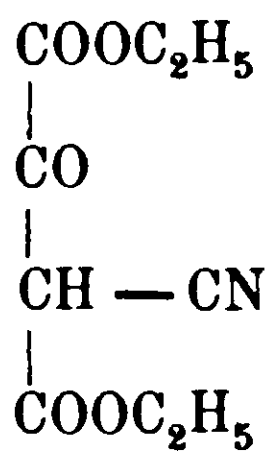
tinosa giallognola, si aggiunge acido cloridrico in eccesso. Precipita allora una sostanza solida, bianca, solubilissima in alcool anche diluito, in benzolo, in acqua bollente, quasi insolubile in ligroina. Viene fuori molto ben cristallizzata dall' etere e dal benzolo per aggiunta di ligroina in fasci di splendidi e lunghissimi aghi bianco-sericei, affatto incolori, dal p. f. 98°. È solubile anche negli idrati alcalini da cui riprecipita per aggiunta di acidi minerali. Le soluzioni alcooliche si colorano intensamente con cloruro ferrico in rosso, mentre non si colorano le soluzioni acquose.

All'analisi si ebbe per:

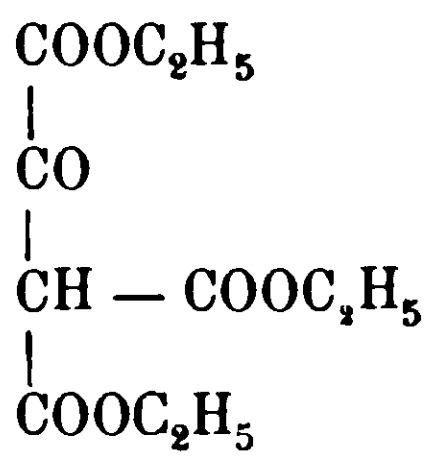
I. gr. 0,4894 di sost., gr. 0,9159 di CO_2 e gr. 0,2438 di H_2O.
II. „ 0,3749 „ cm^3 21 di N a t. 12° e mm. 765.

	trovato		calcolato per $C_9H_{11}O_5N$
	I	II	
C %	51,04	—	50,70
H „	5,53	—	5,16
N „	—	6,68	6,56

Corrisponde adunque all'*etere cianossalacetico*



formatosi da i due componenti per eliminazione di alcool, e si potrebbero considerare come con mononitrile dell'acido carbossilossalacetico ipotetico, di cui Bouveault [1], ha preparato l'etere trietilico



[1] Bulletin de Paris (3) 19 pag. 78.

Azione della fenilidrazina sull'etere cianossalacetico.

Quando alla soluzione in acido acetico dell'etere, si aggiunge fenilidrazina in eccesso e si riscalda a fuoco diretto per un'ora circa, dopo evaporato a bagno maria il solvente, rimane indietro una buona quantità di sostanza in lamelle leggermente giallognolo, e solubili in tutti i solventi compreso l'acqua. Si purifica cristallizzandola dall'acqua bollente e decolorando cou carbone animale: si ottiene così una bella sostanza in lamelle madreperlacee dal p. f. 118-120^0.

All'analisi si ebbe per

I. gr. 0,3672 di sost., gr. 0,77 di CO_2 e gr. 0,2002 di H_2O.
II. „ 0,2169 „ „ 0,4184 di CO_2 e gr. 0,1263 di H_2O.
III. „ 0,2577 „ cm^3 29,6 di N a t. 10^0 e mm. 766.
IV. „ 0,1954 „ cm^3 21,8 di N a t. 13^0 e mm. 772.

	trovato				calcolato per $C_{10}H_{12}O_3N_2$
	I	II	III	IV	
C %	57,29	57,64	—	—	57,69
H „	6,06	6,47	—	—	5,77
N „	—	—	13,85	13,45	13,46

Corrisponde adunque alla *monoetilossalfenilidrazide*

$$C_6H_5 - NH - NH - CO - COOC_2H_5$$

già preparata da Bülow (1) ed ottenuta anche da Bouveault (2), per azione della fenilidrazina sopra l'etere trietilico dell'acido carbossilossalacetico già avanti ricordato.

Pisa. Istit. di Chim. Farm. Maggio 1901.

(1) Annalen di Liebig 236 pag. 197.
(2) Loc. cit.

LA

GAZZETTA CHIMICA

ITALIANA

ANNO XXXI. VOL. XXXI. — 1901.

PARTE II.

ROMA

PRESSO

LA DIREZIONE DELLA GAZZETTA CHIMICA

Via Panisperna, 89

INDICE DEL VOLUME XXXI.

PARTE SECONDA.

FASCICOLO I.

(pubblicato il 23 agosto 1901)

Levi M. G. — Sull'energia basica dell'ossido d'argento in soluzione . . . . . Pag. 1

Angelico F. e **Calvello E.** — Sopra i β-nitrosopirroli . . 4

Angelico F. e **Fanara S.** — Ricerche sopra l'acido nitroidrossilamminico . . . . . » 15

Spica M. — Ricerche della saccarina sotto il punto di vista bromatologico e farmaceutico a mezzo di nuove reazioni » 41

Ulpiani C. — Attività ottica della lecitina . . . » 47

Spica M. — Ricerca e riconoscimento dell'acido citrico nei vini . . . . . » 61

Spica P. — Sul preteso cangiamento delle proprietà dell'all'alluminio . . . . . » 67

Bakunin M. — Sulla sintesi degli acidi non saturi e sui loro prodotti di disidratazione . . . . . » 73

Rimini E. — Sopra una nuova reazione delle aldeidi . » 84

Mazzara G. — II. Sull'azione del cloruro di solforile sull'etere metilico dell'acido protocatechico. Acidi dicloroprotocatechici ed acido dicloroveratico . . . . . » 94

294867

FASCICOLO II.

(pubblicato il 22 settembre 1001)

Pellizzari G. e Massa O. — Sintesi dei derivati del triazolo 1.3.4 . . . . . Pag. 105
Pellizzari G. e Bruzzo M. — Derivati monosostituiti del triazolo 1.3.4 . . . . . » 111
Pellizzari G. e Aloiatore A. — Derivati trisostituiti del triazolo 1.3.4 . . . . . » 123
Ponzio G. — Sul fenildinitrometano. . . . . » 133
Oddo G. — L'ossicloruro di fosforo come solvente in crioscopia. . . . . » 138
Oddo G. — Sui due monocloruri di iodio . . . . » 146
Oddo G. — Sul tricloruro di iodio . . . . . » 151
Oddo G. — Sulle anidridi solforica e disolforica . . » 158
Betti M. — III. Reazione generale di condensazione fra β-naftolo, aldeidi e amine . . . . . » 170
Massara G. e Guarnieri P. — Sopra l'azione del cloruro di solforile sugli eteri metilico ed etilico dell'acido gallico » 184
Betti M. — II. Sull'addizione di basi aldeido-aminiche ai naftoli. . . . . » 191
Spica M. — Considerazioni sul valore tecnico delle sostanze tanniche e nuovo metodo per il riconoscimento e il dosamento dell'acido gallico in esse. . . . . » 201

FASCICOLO III.

(pubblicato il 19 ottobre 1901)

Betti M. — Sintesi di derivati α-naftossazinici . . » 209
Oddo G. — Su un nuovo azotometro applicabile alla pompa Sprengel . . . . . » 215
Ooppadoro A. — Influenza della separazione dello zolfo sulla precipitazione dei sali di ferro . . . . . » 217
Oddo G. — IV. Determinazione del peso molecolare col metodo ebullioscopico nelle sostanze volatili. Comportamento dello iodio e di alcune cloroanidridi inorganiche . » 222
Oddo G. e Mameli E. — I. Sulla reazione di Kolbe per la formazione degli ossiacidi aromatici in presenza di sol-

venti indifferenti. — II. Relazione tra questa reazione e il comportamento crioscopico dei fenoli in benzolo ed altri solventi esenti d'ossidrile . . . . . Pag. 244
Mameli E. e Comelia M. — Sui un fenomeno che si osserva nell'inversione della fiamma . . . . . » 255
Ortoleva G. e Di Stefano G. — Azione del jodio sull'idrochinone in soluzione piridica . . . . . » 256
Antony U. e Magri G. — Sulle cause che determinano la colorazione bruna del solfuro ammonico, in presenza di un sale di nichel . . . . . » 265
Antony U. — Determinazione dello solfo e del fosforo nei prodotti siderurgici . . . . . » 274
Antony U. e Di Nola E. — La determinazione del potere calorifico nei combustibili . . . . . » 277
Millosevich F. — Studio cristallografico de' perclorati di luteocobaltiammine preparati dal D.r Ugo Alvisi . » 285
Spica M. — Sopra alcuni derivati della canfora . . » 286
Alvisi U. — I. Ricerche sui Perclorati. Perclorati di luteocobaltiammine ed osservazioni sui metalloammoni . » 280
Franceeoni L. e Angeluoci O. — Pernitroso-santonina e suoi derivati . . . . . » 302
Tarugi N. — Intorno agli ossicloruri di mercurio. . » 313

FASCICOLO IV.

(pubblicato il 16 novembre 1901)

Schweinberger A. — Velocità di reazione in solventi organici. Scomposizione dell'acido cloro- e bromoacetico con diverse basi in soluzioni alcooliche diverse . . » 321
Francesconi L. e Parrozzani A. — Un caso di isomeria nelle idrossiluree . . . . . » 334
Mazzara G. — Sopra l'etere metilico anidro dell'acido gallico . . . . . » 347
Guarnieri P. — Sull'azione del bromo sugli eteri metilico ed etilico dell'acido gallico e sopra alcuni loro cloroderivati . . . . . » 356
Martini G. — Sugli acidi clorobromo 3 ossibenzoici ed i loro eteri etilici . . . . . » 363
Mazzucchelli A. — Una singolare pila al cloruro cromico. (Sull'equilibrio elettrochimico tra varie forme di ossidazione) . . . . . » 371

Ulpiani C. e **Sarooli L.** — Sulla fermentazione alcoolica del mosto di fico d'India . . . . . » 395
Ponzio G. — VI. Ossidazione delle idrazossime . . » 413

FASCICOLO V.

(pubblicato il 13 dicembre 1001)

Tarugi N. e **Oheochi Q.** — Di alcune incertezze nell'applicazione della legge periodica di Mendelejeff. . . » 417
Ruini G. — Sulla ricerca e determinazione clinica del glucosio nelle urine coll'acido ortonitrofenilpropiolico . » 445
Reale E. — Sulla determinazione di quantità molto piccole di glucosio nell'urina e nei liquidi organici in generale . 452
Baschieri A. — Azione di alcuni ossidanti sull'acetilene » 461
Albo G. — Sopra un prodotto di condensazione dell'acido butirrico . . . . . » 473
Montanari C. — Sulla materia bruno-nera ottenuta per azione del cloruro di zinco sull'anidride acetica . . . » 479
Simonoini G. B. — Sopra una pretesa preparazione dell' alcool acetolico . . . . . » 496
Bossi C. — Soluzioni sature di sali di serie analoghe . » 502

FASCICOLO VI.

(pubblicato il 16 gennaio 1902)

Levi M. G. — Assorbimento dei gas in solventi organici ed in soluzioni di solventi organici . . . . . » 513
Magnanini G. — Intorno ad alcuni equilibri chimici fra sali acidi e sali poco solubili . . . . . » 542
Purgotti A. e **Viganò G.** — Sulla Paradichetoesaidrotetrazina e sulla Paradichetotioesaidrotetrazina. Nota II. . » 550
Chilesotti A. — Sulla riduzione elettrolitica dei nitrocorpi aromatici nelle ammine corrispondenti . . . » 567
Errera G. — Ricerche sulle combinazioni meteniliche miste. IV. Sintesi della $\alpha\beta'$-dimetilpiridina . . . . » 587

UNIV. OF CALIFORNIA

GAZZETTA CHIMICA ITALIANA

Sull'energia basica dell'ossido d'argento in soluzione; nota di M. G. LEVI.

(*Giunta il 16 gennaio 1901*).

È noto che l'ossido d'argento umido agisce su molte sostanze organiche alogenate sostituendo nn ossidrile all'alogeno e dando poi il corrispondente sale alogenato d'argento; così agisce sugli ioduri alchilici dando gli alcool, sui sali alogenati delle basi organiche ammoniche, solfoniche ecc. mettendo in libertà la base e così via.

In tutte queste reazioni si ammette, come si può vedere dai trattati generali, che quello che agisce non sia l'ossido Ag_2O ma l'idrato ipotetico AgOH il quale si formerebbe in presenza dell'acqua. L'ossido d'argento in presenza d'acqua ha debole ma decisa reazione alcalina. Di questa base ipotetica AgOH non è mai stata misurata l'energia ed io appunto ho tentato di farlo misurando la conducibilità elettrica di soluzioni di ossido d'argento.

La grande difficoltà di queste misure sta nel fatto che l'ossido d'argento si scioglie pochissimo nell'acqua; i trattati generali riportano tutti un dato di Bineau [1] secondo il quale una parte di

[1] Bineau, Compt. Rend. 41, 509.

ossido d'argento si scioglierebbe in 3000 d'acqua; io invece, come vedremo, ho trovato che si scioglie molto meno e precisamente che per una parte di ossido occorrono circa 15000 parti d'acqua. Data questa solubilità minima si capisce anche come il metodo della conducibilità si prestasse meglio degli altri al mio scopo essendo il più sensibile di tutti.

Ecco le mie esperienze:

Preparai l'ossido d'argento precipitandolo completamente da una soluzione di nitrato con potassa; filtrai e lavai alla pompa fino a completa e sicura assenza di potassio constatata alla fiamma, ottenni così l'ossido del suo consueto colore bruno-marrone completamente puro. Ancora umido lo tolsi dal filtro e lo passai in un grande matraccio pieno d'acqua distillata; in queste condizioni fu lasciato chiuso ed al buio per una quindicina di giorni durante i quali agitai molto spesso il matraccio. Se le soluzioni di ossido d'argento si lasciano alla luce, presto s'intorbidano; questo pare sia dovuto ad una decomposizione dell'ossido e alla formazione di argento libero. Dopo quindici giorni filtrai il liquido del matraccio ed ottenni così una soluzione di ossido d'argento perfettamente limpida e che reagiva debolissimamente alcalina. Svaporai 1 litro di questa soluzione a bagno-maria fino a pochi cc. di residuo, sciolsi questo in poco acido nitrico e portai a 50 cc.; in 10 di questi determinai l'argento per titolazione con soluzione di solfocianato ammonico $\frac{N}{100}$ e negli altri 40 determinai l'argento per pesata sotto forma di cloruro. Ottenni risultati concordanti e che riporto:

1 litro di soluzione contiene gr. 0,0651 di Ag_2O

e calcolando per AgOH

1 litro di soluzione contiene gr. 0,0701 di AgOH

quindi

1 parte di Ag_2O si scioglie in circa 15360 parti d'acqua.

Per le misure di conducibilità adoperai il solito metodo di Kohlrausch; la temperatura fu tenuta a 25^0; l'acqua con cui era stata

fatta la soluzione e che servì per le diluizioni aveva la conducibilità di 0,0053. Naturalmente data la già forte diluizione della prima soluzione, dovetti arrestarmi dopo poche diluizioni.

Riporto qui sotto i valori ottenuti; con V indico il numero di litri in cui è disciolto il peso molecolare di AgOH, con μ la conducibilità molecolare, con m il grado di dissociazione calcolato prendendo come μ_∞ il valore dato dalla somma delle velocità di migrazione degli ioni Ag e OH e con $100\,k$ la costante di dissociazione calcolata dalla formola di Ostwald $k = \frac{m^2}{V(1-m)}$ e moltiplicata per 100.

V	μ	m	$100\,k$
1783	88,79	0,387	0,013
3566	103,77	0,453	0,0105
7132	126,94	0,554	0,0097
14264	165,46	0,722	0,013

$$\mu_\infty \text{ calcolato} = 59{,}1\ (\text{Ag}) + 170\ (\text{OH}) = 229{,}1$$

$$100\,k \text{ media} = 0{,}0115$$

Da questi valori, come si vede, risulta che l'idrato d'argento è abbastanza dissociato solo a diluizioni fortissime, quindi è una base piuttosto debole; è però molto più forte dell' ammoniaca. Si può dire che come energia starebbe un po' al di sotto delle ammine alifatiche [1] primarie, secondarie e terziarie meno qualche eccezione; per prendere due termini di confronto starebbe per es. tra la trimetilammina e la metildietilammina.

Padova. Istituto di Chimica generale. Dicembre 1900.

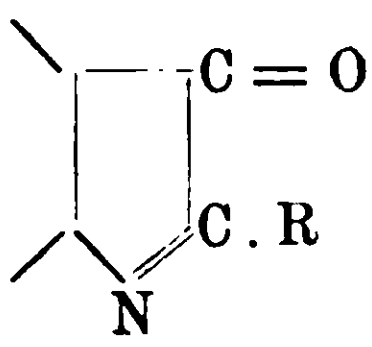
[1] Bredig, Zeitsch. für phys. Ch., voi. 13, 1894, p. 304.

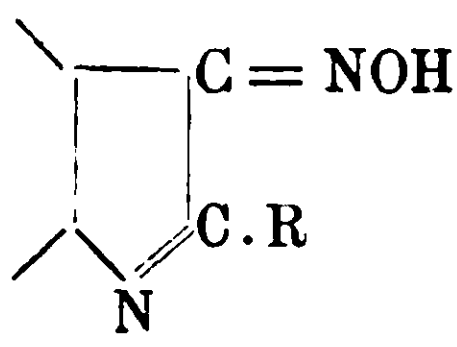
Sopra i β-nitrosopirroli;

di F. ANGELICO e E. CALVELLO.

(Giunta il 4 luglio 1901)

Due anni or sono uno di noi [1] aveva dimostrato che i nitrosoindoli che si ottengono per azione dell'acido nitroso sugli indoli, che hanno libero il posto in β, sono da considerarsi come isonitrosocomposti, ovvero come ossime derivanti da chetoni a catena chiusa:

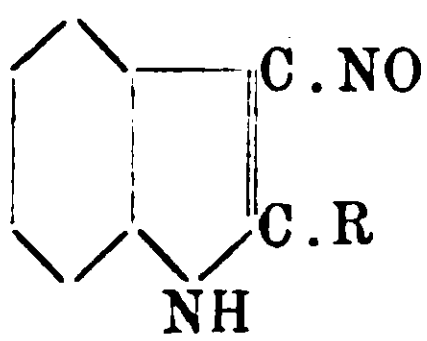


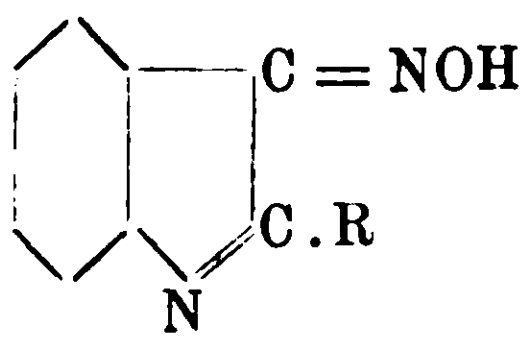


Ed infatti tali sostanze a differenza dei veri nitrosocomposti non sono colorati in verde od azzurro nè allo stato solido nè in soluzione, non reagiscono con l'idrossilammina e si sciolgono con tutta facilità negli alcali dando soluzioni fortemente colorate in giallo aranciato.

Per i nitrosoindoli studiati, si è inoltre osservato che, in soluzione alcoolica, sono stabili al permanganato. Tale comportamento rende improbabile la presenza di un doppio legame fra carbonio e carbonio; invece il doppio legame fra carbonio ed azoto, come ha trovato il Prof. Angeli [2] resiste al camaleonte.

Da ciò ne segue che tra i due schemi:





(1) Spica e Angelico Gazz. chim. 29, II, 49.

(2) Gazz. Chim., 27, 365.

sarà da preferirsi il secondo che spiega esattamente tale comportamento.

La struttura di tali sostanze pone in rilievo anche l'analogia esistente tra fenoli e pirroli.

Infatti anche nei nitrosofenoli si supponeva la presenza del nitrosogruppo

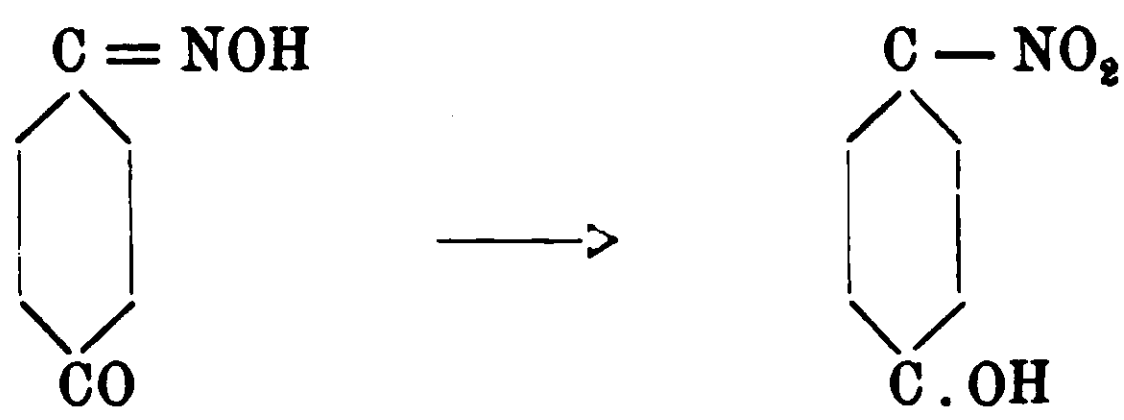
$$-NO$$

ma in seguito alle ricerche del Goldschmidt [1] oggigiorno tutti ammettono che essi contengano l'isonitrosogruppo:

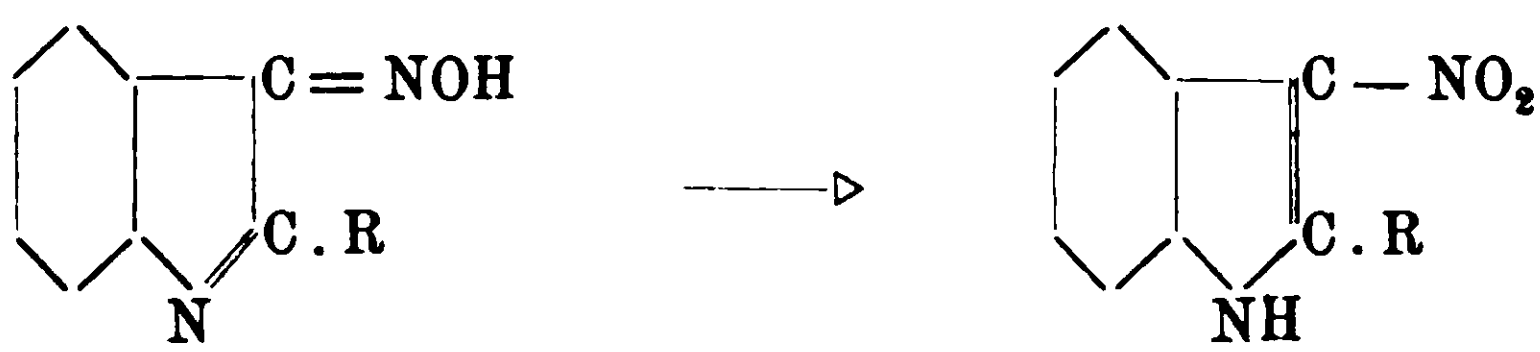
$$=NOH$$

L'analogia tra fenoli e derivati pirrolici è ancora più completa quando si consideri il comportamento dei rispettivi nitrosoderivati rispetto ai mezzi ossidanti.

Il nitrosofenolo per ossidazione, in soluzione alcalina, si trasforma facilmente nel nitrofenolo:



ed in modo analogo dai β-nitrosoindoli uno di noi [2] ha potuto preparare i corrispondenti nitroindoli:



Stabilito in tal modo che, quegli indoli che hanno libero il posto in β, si trasformano nei corrispondenti nitrosoindoli e che que-

(1) Ber. 17, 218.

(2) Angeli e Angelico Gazz. Chim. 30, II, 268.

sti per ossidazione forniscono i nitrocomposti, abbiamo giudicato necessario studiare se anche i pirroli, nelle stesse condizioni, potessero subire una trasformazione analoga.

Tutte le reazioni dimostrano la grande analogia di comportamento che esiste fra pirroli ed indoli, ma a priori non si poteva escludere che nella reazione, da noi studiata per gl' indoli, partecipasse, anche in modo indiretto, il residuo aromatico.

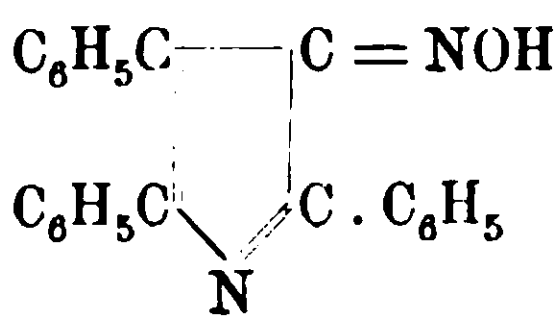
Le nostre esperienze ci dimostrarono però subito che anche i pirroli, per tale trattamento forniscono con tutta facilità e con ottimo rendimento i nitrosopirroli corrispondenti, che finora non si erano potuti preparare. Anche in questi casi abbiamo operato in soluzione alcalina. Per azione del nitrito d' amile sui pirroli in presenza di etilato sodico si ottengono, dopo il riposo di poche ore, i sali sodici dei corrispondenti nitrosocomposti; tali sali, a differenza di quelli dei nitrosoindoli, sono meno solubili in acqua e danno soluzioni acquose più intensamente colorate in giallo aranciato.

Da queste, per azione dell'anidride carbonica, si separano facilmente i nitrosocomposti liberi ed in tale stato di purezza da poterli direttamente analizzare. Tali sostanze reagiscono facilmente con l'anidride acetica, cloruro di benzoile, isocianato di fenile etc.

I prodotti che in tal modo si formano, non riuscimmo sempre ad averli allo stato cristallino. Ciò dipende dalla piccolissima quantità di sostanza che noi avevamo a disposizione.

Parte sperimentale.

Nitrosotrifenilpirrolo



Per la preparazione β-nitrosotrifenilpirrolo partimmo dal ααβtrifenilpirrolo. Questa sostanza fu ottenuta dallo Smith [1] per riscal-

[1] Jour. chem. Soc. 57, 644-645.

damento a 150°, in tubo chiuso, del desilacetofenone:

$$C_6H_5 - CO - CH - (C_6H_5) - CH_2 - CO - C_6H_5$$

con ammoniaca alcoolica.

Noi invece, in mancanza d'una stufa per tubi chiusi, abbiamo fatto bollire gr. 10 del dichetone con gr. 30 di acido acetico glaciale e gr. 10 di acetato d'ammonio. Il liquido, colorato in giallo passa ben presto al bruno e quando la reazione è completa si nota un intorbidamento della massa. Il prodotto, così ottenuto, dopo averlo raffreddato, si tratta con acqua, si raccoglie su filtro il pirrolo separatosi e dopo averlo ben lavato con acqua, si cristallizza dall'alcool.

Si ha così il pirrolo abbastanza puro e può impiegarsi direttamente per la preparazione del corrispondente nitrosoderivato.

A tale scopo alla soluzione alcoolica di un atomo di sodio (gr. 0,4) si aggiunge quella, pure alcoolica, di una molecola (gr. 5) di trifenilpirrolo e dopo aver bene raffreddato con ghiaccio vi si fa cadere poco a poco, agitando, una molecola (gr. 2) di nitrito d'amile.

Il liquido dapprima colorato in verde passa ben presto al giallo e dopo qualche ora si separa una sostanza gialla voluminosa; forse si tratta di un prodotto intermedio di addizione, giacchè lasciando in riposo per una notte, l'indomani il liquido è colorato fortemente in rosso bruno ed al fondo della bevuta si deposita una sostanza cristallina, giallo aranciata, costituita dal sale sodico del β-nitrosotrifenilpirrolo. Si tratta con acqua e si riscalda fino a soluzione completa; allora si filtra a caldo e si sottopone all'azione di anidride carbonica. Si separa subito il nitrosopirrolo in polvere di color bruno che raccolto su filtro e lavato con acqua si fa seccare all'aria.

Sciolto in benzolo bollente, per raffreddamento si ottiene in squamette splendenti, color giallo bruno, che fondono con decomposizione a 197°-199°. Lo si può cristallizzare anche dall'alcool, in cui è poco solubile anche a caldo, e da questo solvente si separa in aghetti lucenti di color giallo d'oro.

All'analisi diede i seguenti numeri:

gr. 0,1834 di sostanza fornirono cc. 13,6 di azoto alla temperatura di 15° ed alla pressione di 757 mm. (corretta 744).

In 100 parti :

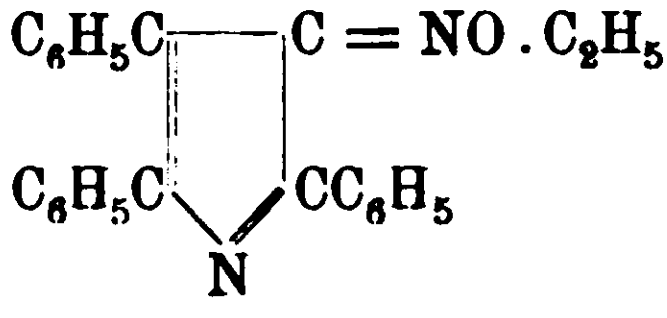
	trovato	calcolato per $C_{22}H_{16}N_2O$
N	8,66	8,64

La soluzione del sale sodico dà le seguenti reazioni con i reattivi :

Nitrato d'argento	precipitato	rosso bruno	insolubile	in eccesso
Cloruro ferrico	„	giallo rossastro	„	„
„ di bario	„	rosso bruno	„	„
„ di platino	„	rosso giallo	„	„
Solfato di rame	„	giallo verdastro	„	„
Acetato d'uranio	„	rosso mattone	„	„

Il sale sodico reagisce con tutta facilità con ioduro d'etile, cloruro di benzoile ed il pirrolo libero addiziona l'isocianato di fenile.

Etere etilico del nitrosotrifenilpirrolo



Alla soluzione alcoolica di un atomo di sodio, si aggiunge una molecola del nitrosopirrolo ed una molecola di ioduro d'etile.

Per riscaldamento, dopo poco tempo, comincia a separarsi una sostanza colorata in rosso bruno la quale aumenta prolungando l'ebollizione. Quando la reazione della massa era neutra si scacciò l'alcool ed il residuo fu ripreso con soluzione diluita di potassa per eliminare il nitrosocomposto rimasto inalterato.

Il prodotto, così ottenuto, venne raccolto su filtro e lavato prima con soluzione diluita di potassa e poi con acqua, fino a che le acque di lavaggio passavano incolore.

Posto a seccare all'aria fu cristallizzato dall'etere petrolico dal quale per raffreddamento si separa in aghetti colorati in rosso bruno che fondono a 125°.

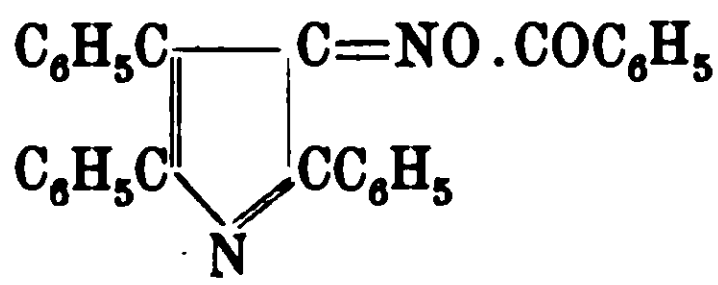
All'analisi diede i seguenti numeri:

gr. 0,1756 di sostanza fornirono cc. 12 di azoto alla temperatura di 16° ed alla pressione di 761 mm. (corretta 748).

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{24}H_{20}N_2O$
N	7,98	7,95

Benzoilderivato del nitrosotrifenilpirrolo



Per la preparazione di tale composto si seguì il processo di Baumann e Schotten. A tale scopo gr. 0,5 di nitrosopirrolo furono disciolti a caldo in cc. 50 di soluzione di soda al 10 % ed al liquido freddo si aggiunse goccia a goccia del cloruro di benzoile ed agitando fino a che l'odore di questo persisteva; curando di mantenere sempre la reazione alcalina ed il liquido freddo.

Sin dal principio cominciò a separarsi una sostanza rossa la quale aumentò man mano che si aggiungeva il cloruro mentre d'altra parte il liquido si scolorava.

A reazione completa il prodotto ottenuto fu raccolto su filtro e lavato prima con soluzione diluita di soda e poi con acqua fino a che non si avvertiva più l'odore del cloruro di benzoile. Poscia si pose ad asciugare all'aria e quindi fu cristallizzato dal benzolo dal quale si separò per raffreddamento in aghettini color rosso cupo che fondono a 189°.

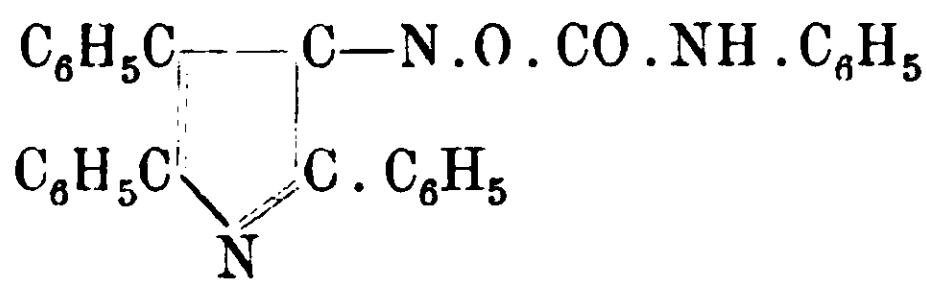
All'analisi diede i seguenti numeri:

gr. 0,1932 di sostanza fornirono cc. 10,8 di azoto alla temperatura di 15° ed alla pressione di 759 mm. (corretta 746).

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{31}H_{20}N_2O_2$
N	6,52	6,54

Nitrosotrifenilpirrolo ed isocianato di fenile



Gr. 0,5 di nitrosopirrolo (una molecola) furono disciolti in benzolo ed alla soluzione fredda e colorata in rosso bruno vi si aggiunsero gr. 0,15 (una molecola) di isocianato di fenile. Dopo il riposo di alcune ore si scacciò la maggior parte del benzolo e per raffreddamento si separò una sostanza di color rosso bruno che raccolta su filtro e ricristallizzata dal benzolo si presenta in aghetti di color rosso cupo che fondono a 142°.

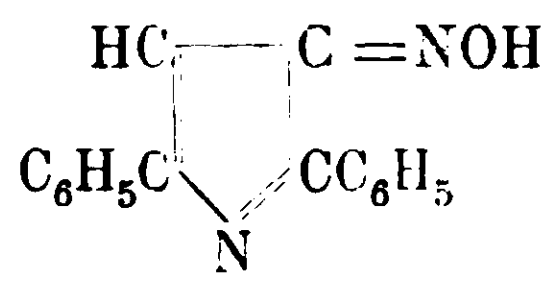
All'analisi diede i seguenti numeri:

gr. 0,1416 di sostanza fornirono cc. 11,6 di azoto alla temperatura di 16° ed alla pressione di 752 mm. (corretta 739).

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{29}H_{21}N_3O_2$
N	9,45	9,48

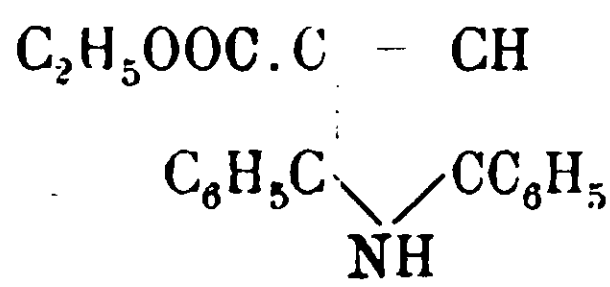
Nitrosoαα̃difenilpirrolo



Per la preparazione del nitrosodifenilpirrolo siamo partiti dal 2.5.difenilpirrolo ottenuto secondo le norme di Kapf e Paal [1]. Gli autori per azione del bromuro di fenacile sul sale sodico dell'etere benzoilacetico ottengono l'etere dell'acido fenacilbenzoilacetico.

Da questo si può ottenere il difenilpirrolo per due vie, o riscaldando per tre ore l'etere con eccesso di acido acetico ed acetato ammonico, e poi saponificando con potassa alcoolica l'etere dell'acido αα̃difenilpirrolcarbonico

[1] Ber. 21, 3053-3063.



che si ottiene, ovvero preparando dapprima il dichetone, lasciando in contatto per otto o dieci giorni l'etere dell' acido fenacilbenzoilacetico con soluzione acquosa di potassa e poi riscaldando il dichetone ottenuto con ammoniaca alcoolica in tubo chiuso a 150°.

Noi abbiamo seguito il primo metodo perchè il rendimento è quantitativo ed in secondo luogo nella speranza di poter ottenere il nitrosoderivato dell'etere dell'acido ααdifenilpirrolcarbonico.

La preparazione di tale derivato fu tentata in varî modi, però non si approdò ad alcun composto ben definito; giacchè operando con nitrito d'amile, sul prodotto sciolto in alcool, sia in presenza di acido cloridrico, sia con etilato sodico si riottenne la sostanza primitiva. Se invece, alla soluzione acetica del prodotto si aggiunge la quantità voluta di nitrito sodico, o si fa passare una corrente di acido nitroso nell'etere dell'acido pirrolcarbonico, sciolto in alcool, per trattamento con acqua si arriva a sostanze di colore giallo che, anche dopo molti giorni, non solidificano.

Riprenderemo queste esperienze quando potremo disporre del tempo necessario.

Con tutta facilità si ottiene invece il nitrosoderivato del difenilpirrolo.

Alla soluzione alcoolica di un atomo di sodio si versa quella, pure alcoolica, di una molecola di difenilpirrolo e dopo aver raffreddato bene con ghiaccio, nel liquido limpido e leggermente colorato in giallo, si fa cadere goccia a goccia una molecola di nitrito d'amile. Il colore giallo passa al rosso e dopo poco tempo diventa rosso bruno. L' indomani la reazione è completa ed al fondo della bevuta si trova separato, in minutissimi cristalli di colore giallo aranciato, il sale sodico del βnitrosodifenilpirrolo.

Si tratta con acqua e si riscalda fino all' ebollizione essendo il sale poco solubile. Si ha così una soluzione colorata fortemente in rosso bruno dalla quale per azione dell'anidride carbonica si ha il nitrosocomposto libero in polvere di color marrone.

Raccolto su filtro e lavato abbondantemente con acqua si pose-

a seccare prima all'aria e poi in istufa a 100°. Così ottenuto il prodotto è puro, e fonde con decomposizione a 204° ed all'analisi diede i seguenti numeri:

Gr. 0,1152 fornirono cc. 11 di azoto alla temperatura di 18° ed alla pressione di 763 mm. (corretta 750).

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{16}H_{12}N_2O$
N	11,10	11,29

È pochissimo solubile in benzolo poco in xilolo, anche a caldo, e da questi solventi per raffreddamento, si separa in piccoli aghetti lucenti di color marrone.

Anche questa sostanza reagisce con l'isocianato di fenile.

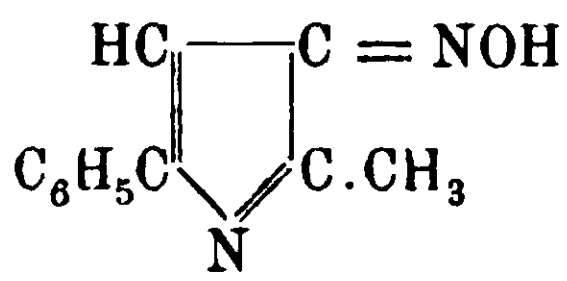
Gr. 0,50 del nitrosopirrolo si posero a ricadere con xilolo e quando il prodotto era in massima parte disciolto, dopo aver raffreddato un poco con acqua, vi si aggiunsero gr. 0,35 di isocianato di fenile. Riscaldando nuovamente il liquido, dopo qualche minuto da rosso bruno diviene bruno intenso ed il residuo indisciolto passa in soluzione. Per raffreddamento si separò una sostanza cristallizzata in laminette di color grigio bruno che raccolta su filtro e lavata prima con xilolo e poi con benzolo si pose a seccare all'aria.

Per purificarlo, il prodotto fu prima trattato a freddo con soluzione diluita d'idrato sodico, allo scopo di eliminare il nitroso rimasto inalterato; il residuo raccolto su filtro e lavato con acqua si pose a seccare all'aria.

Si presenta in polvere grigio bruna che fonde a 193°-194°.

Ne ottenemmo qualche centigrammo soltanto, quantità insufficiente per l'analisi.

Nitroso-2.5.fenilmetilpirrolo



Questo pirrolo lo preparammo per azione dell'ammoniaca sopra il dichetone:

$$C_6H_5 . CO, CH_2 . CH_2 . CO . CH_3$$

secondo il metodo proposto da Paal [1].

Invece però di far reagire l'ammoniaca a temperatura elevata, non disponendo della stufa per tubi chiusi, l'abbiamo bollito con acido acetico in presenza di acetato ammonico.

A tale scopo si riscalda in bevuta a fuoco diretto per circa un quarto d'ora, un miscuglio di gr. 10 di dichetone, gr. 30 di acido acetico glaciale e gr. 10 di acetato d'ammonio. Il liquido dapprima colorato leggermente in giallo, dopo qualche minuto di ebollizione si colora in rosso bruno; insistendo nel riscaldamento, in modo da scacciare un po' d'acido acetico, assume tinta bruna intensa.

Il termine della reazione è dato da un intorbidamento del liquido. Il prodotto, così ottenuto, dopo averlo raffreddato, si tratta con acqua e si ha così separazione di un olio che ben presto solidifica. Raccolta la sostanza su filtro vien lavata con acqua fino a che il liquido non arrossa la carta di tornasole; si secca all'aria e poi si cristallizza dall'etere del petrolio, nel qual solvente a freddo è pochissimo solubile.

Per trasformarlo nel nitrosoderivato alla soluzione alcoolica di un atomo di sodio si aggiunge il pirrolo (una molecola) e quando questo si è completamente disciolto, raffreddando con ghiaccio si fa sgocciolare, agitando, una molecola di nitrito d'amile.

Il liquido dapprima giallognolo ben presto si colora in rosso e tale tinta va aumentando fino a divenire rosso bruna.

Dopo il riposo di una notte la reazione è completa ed al fondo della bevuta si è deposta una massa cristallina, colorata in giallo, costituita dal sale sodico del βnitrosofenilmetilpirrolo.

Nell'acqua, resa leggermente alcalina con soda, il prodotto si scioglie a freddo solamente in piccola parte, con colorazione rosso bruna, riscaldando si scioglie completamente.

La soluzione filtrata a caldo, si sottopose alla corrente di anidride carbonica la quale determinò la separazione del nitrosopirrolo libero. Raccolto su filtro e lavato con acqua si può seccare all'aria oppure in istufa a 100°.

[1] Ber. 16, 2869.

All'analisi diede i seguenti numeri:

Gr. 0, 1136 di sostanza fornirono cc. 14, 6 di azoto alla temperatura di 16° ed alla pressione di 766 mm. (corretta 753).

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{11}H_{10}N_2O$
N	14,68	15,06

Si presenta in polvere colorata in giallo bruno, solubile negli alcali. Riscaldata verso i 160° diviene intensamente bruna e a 240° ancora non è fusa; a tale temperatura è nera dimodochè non fu possibile fissarne il punto di fusione.

Anche questa sostanza reagisce facilmente con l'isocianato di fenile. Ad una piccola porzione di nitrosopirrolo sospeso nel benzolo caldo si aggiunsero poche gocce di isocianato di fenile e si continuò a riscaldare fino a completa soluzione; ciò avviene nell' intervallo di qualche minuto; in tal modo il colore del liquido dal bruno passa al rosso bruno. Per raffreddamento si separa dapprima un po' di resina e quindi una polvere cristallina insolubile negli alcali. Non ha un punto di fusione netto perchè a temperatura elevata si decompone, e la piccola quantità del prodotto ottenuto non ci ha permesso di purificarlo ed analizzarlo. Senza dubbio però si tratta di un prodotto di addizione analogo a quello che fornisce il nitrosotrifenilpirrolo.

Continueremo lo studio di queste sostanze.

Palermo — Lab. di Chimica Farmaceutica, Giugno 1901.

Ricerche sopra l'acido nitroidrossilamminico

di F. ANGELICO e S. FANARA

(*Giunta il 4 luglio 1901*).

In questa nota riferiremo brevemente sopra qualche sale dell'acido nitroidrossilamminico e descriveremo taluna delle trasformazioni che essi possono subire.

Il sale sodico di questo acido lo preparammo secondo le prescrizioni date da Angeli [1].

Alla soluzione alcoolica, piuttosto concentrata e fredda di tre atomi di sodio si aggiunge una soluzione alcoolica, satura a caldo, di una molecola di cloridrato d'idrossilammina, si separa per filtrazione il cloruro sodico formatosi e nel liquido limpido e ben raffreddato con ghiaccio si fa sgocciolare, agitando, una molecola di nitrato d'etile. Dopo pochi minuti comincia a separarsi il sale.

Il prodotto è quasi puro ed il rendimento varia dal 50 al 55 % della quantità teorica.

Allo scopo di aumentare il rendimento, noi abbiamo cercato di modificare il metodo in varie maniere, senza però ottenere risulsultati migliori, tutt'al più ci è stato possibile arrivare ad un prodotto più puro.

Si può diminuire la quantità del solvente sostituendo all'alcool etilico l'alcool metilico, nel quale, come è noto, il sodio ed il cloridrato d'idrossilammina sono alquanto più solubili; operando in tal modo si ha una minore quantità di sale, ma in compenso si ottiene più puro. Ciò si spiega, giacchè nell'alcool metilico, in generale, i sali minerali sono più solubili e quindi nel caso nostro oltre al nitrito, che si forma quale prodotto secondario, resta anche in soluzione una maggiore quantità di sale sodico dell'acido nitroidrossilamminico. Aggiungendo all'alcool, da cui venne separato il sale, qualche solvente che potesse diminuirne la solubilità, come ad esempio etere, etere del petrolio, benzolo, il liquido si intorbida; ma non si ha ulteriore separazione di sale.

Risultati analoghi si hanno quando dapprima si aggiunge etere alla soluzione alcalina dell'idrossilammina.

[1] Gazz. Chim. 26, 17.

A tale scopo, dopo aver trattata la soluzione alcoolica del sodio, nel solito modo, con la soluzione del cloridrato d'idrossilammina e dopo aver separato il cloruro sodico per filtrazione, al liquido, limpido e raffreddato con ghiaccio, si aggiunse etere solforico, distillato su sodio, fino a che divenne opalescente e poi vi si fece sgocciolare la quantità voluta di nitrato di etile. Il rendimento in sale, operando in tal modo, non aumenta.

Distillando l'alcool madre si osserva un po' di sviluppo gassoso, proveniente, senza dubbio, dalla decomposizione del sale rimasto in soluzione e nel residuo si riscontrano notevoli quantità di nitrito.

Allo stesso risultato si perviene ad un di presso quando il sodio venga aggiunto in due volte. Anzichè sciogliere in alcool l'intera quantità di sodio (tre atomi) si partì da un solo atomo e tale soluzione venne trattata con la soluzione del cloridrato d'idrossilammina. Separato il cloruro alcalino, al filtrato si aggiunse prima una molecola di nitrato di etile e poi la soluzione di altri due atomi di sodio.

In questo modo non si ebbero buoni risultati ed il rendimento fu più scarso che nelle preparazioni precedenti.

Da queste prove fatte ci siamo convinti che il metodo preferibile è quello primitivo adottato dal Prof. Angeli; adoperando alcool metilico si ha un prodotto più puro ma il rendimento è minore.

Al nitrato di etile si può sostituire una soluzione, (in alcool metilico), di nitrato di metile che si ottiene facilmente distillando a b. m. un miscuglio di alcool metilico ed acido nitrico in presenza di nitrato d'urea. Il modo d'operare è identico.

Anche la nitroglicerina può essere impiegata per la preparazione del sale, ma in questo caso il rendimento è scarso ed il prodotto molto impuro.

Noi abbiamo analizzato i sali provenienti dalle diverse preparazioni e dai risultati avuti, si vede facilmente che il prodotto più puro si ha quando si impieghi, per la preparazione del sale, alcool metilico solamente.

Sale preparato con solo alcool metilico.

Gr. 0,5048 di sale diedero gr. 0,5818 di solfato si sodio.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $Na_2N_2O_3$
Na	37,32	37,70

Sale preparato con alcool etilico.

I. Gr. 0, 5146 di sale diedero gr. 0,5888 di solfato di sodio.

II. Gr. 0, 4478 di sale diedero gr. 0, 5138 di solfato di sodio.

In 100 parti:

	trovato		calcolato per $Na_2N_2O_3$
Na	37,05.	37,16	37,70

Siccome il sale per azione degli acidi si decompone con sviluppo tumultuoso di bissido d'azoto così per l'analisi discioglievamo in molta acqua, il sale pesato, in un palloncino, e poi aggiungevamo acido solforico diluito, goccia a goccia, fino a che cessava lo sviluppo gassoso. Evaporando il liquido rimaneva il solfato che si pesava secondo le solite prescrizioni.

Nello stesso modo si procede quando si tratta di sali insolubili nell'acqua; in questo caso si decompongono con acido cloridrico diluito, si evaporano nel crogiuolo e quindi vengono calcinati dopo aggiunta di acido solforico.

Sale di potassio

$K_2N_2O_3$.

Di questo sale è solo fatto cenno in una memoria del Prof. Angeli [1]. Per prepararlo si discioglie in alcool, invece di tre atomi di metallo, tre molecole di idrato di potassio puro del quale se ne determina prima il titolo; si ha così una soluzione nella quale, senza dubbio, la maggior parte del metallo trovasi sotto forma di alcoolato a causa della grande quantità di alcool.

Al fondo della bevuta si separa per lo più, in soluzione acquosa concentratissima il carbonato che accompagna l'idrato potassico. Decantando il liquido alcoolico, dopo averlo raffreddato con acqua, si tratta con la soluzione satura a caldo di una molecola di clo-

[1] Gazz. Chim. 27, II, 358.

ridrato d'idrossilammina. Si separa per filtrazione il cloruro potassico ed al liquido limpido e ben freddo con ghiaccio si aggiunge poco a poco, agitando, una molecola di nitrato di etile. Dopo qualche minuto il liquido s'intorbida e va separandosi il sale potassico; lasciando in riposo per alcune ore la reazione si completa. Raccolto su filtro e lavato prima con alcool e poi con etere si pone a seccare nel vuoto.

Si presenta anch'esso in polvere bianca cristallina, solubilissima in acqua.

Quando si opera un po' in grande per la preparazione di questi sali non è prudente chiudere la bevuta ermeticamente perchè la reazione è accompagnata da un leggero sviluppo gassoso; nel miglior modo si impiega un tappo attraversato da un tubo a potassa.

In causa della sua grande solubilità nell'acqua non ci è stato possibile purificarlo. La seguente analisi dimostra che il sale è quasi puro.

Gr. 0,4208 di sale fornirono gr. 0,4696 di solfato di potassio.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $K_2N_4O_3$
K	50,02	50,65

I sali di sodio e di potassio ed anche quelli degli altri metalli si comportano di fronte ai reattivi in maniera analoga. Le loro soluzioni trattate con nitrato d'argento danno origine ad un precipitato giallo voluminoso che dopo un istante passa al grigio per separazione di argento metallico e si ha contemporaneamente sviluppo di biossido d'azoto. Separando per filtrazione l'argento, nel liquido si riscontrano notevoli quantità di nitrito.

Operando a freddo, con miscuglio di ghiaccio e sale, in soluzione lievemente acida per acido acetico il sale d'argento è alquanto più stabile.

A tale scopo alla soluzione del sale sodico, fortemente raffreddata con ghiaccio e sale, si aggiunge una traccia di acido acetico e poi vi si versa soluzione di nitrato d'argento. Si ha subito il sale colorato in giallo rassomigliante molto all'iponitrito d'argento ed anche un po' all'ioduro di piombo. In queste condizioni si man-

tiene per qualche minuto; se però si toglie dal miscuglio frigorifero passa immediatamente al grigio e si ha rapido sviluppo di biossido d'azoto. L'argento separatosi, in questo caso, ha splendore metallico e raccolto su filtro galleggia sul liquido assumendo l'aspetto del mercurio. Dal filtrato, per trattamento con ammoniaca diluitissima, si separa un po' d'iponitrito d'argento.

Impiegando acetato d'argento la reazione procede in modo identico; e però anche in questo caso, come quando si adopera nitrato, non si ha traccia d'iponitrito la formazione del quale in presenza di acido acetico, è certamente dovuta al polimerizzarsi del gruppo (NOH).

Come non ci è stato possibile ottenere il sale d'argento così neppure si è avuto il sale di mercurio. Se ad una soluzione del sale sodico si versa poco a poco quella di cloruro mercurico si ottiene un precipitato bianco che dopo qualche minuto passa al grigio per separazione di mercurio metallico. Operando al contrario, cioè versando il sale sodico in eccesso di soluzione mercurieą allora si ottiene calomelano.

I tentativi diretti a preparare il sale di ammonio e d'idrazina del pari non ebbero buon risultato. In questo caso adoperavamo sale potassico e rispettivamente solfato di ammonio e solfato di idrazina, perchè il solfato potassico è poco solubile nell'acqua. Separato per filtrazione il solfato di potassio, il liquido posto ad evaporare sia nel vuoto, sia all'aria si decompone rapidamente con sviluppo gassoso; dopo alcune ore non si ha più la reazione dell'acido nitroidrossilamminico.

È invece molto facile preparare per doppia decomposizione i sali dei metalli alcalino terrosi e di qualche altro metallo quali p. e. il sale di cadmio, piombo e cerio.

Sale di calcio.

Il sale di calcio è solubile in eccesso del sale di calcio e perciò si devono prendere quantità equimolecolari di cloruro di calcio e sale dell'acido nitroidrossilamminico.

Alla soluzione diluita e filtrata di 2 gr. del sale sodico si aggiungono gr. 4,5 di una soluzione di cloruro di calcio al 25 %.

Si forma immediatamente un precipitato bianco voluminoso che,

col riposo di poche ore, si separa in cristallini trasparenti assai bene sviluppati. Raccolto su filtro si lava fino a quando le acque di lavaggio, acidificate con acido nitrico, non intorbidano più con nitrato d'argento. Il prodotto, così ottenuto fu disteso su carta e dopo circa un'ora era secco e venne analizzato.

I numeri ottenuti conducono alla formula:

$$CaN_2O_3 . 3\,^1/_2H_2O$$

Gr. 0, 3956 di sale diedero gr. 0,3041 di solfato di calcio.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $CaN_2O_3 . 3\,^1/_2H_2O$
Ca	22, 60	22, 34

Il sale posto nel vuoto su acido solforico e poi seccato a 100° conserva mezza molecola di acqua che non perde nemmeno riscaldato a 125°.

I. Gr. 0, 4044 di sale diedero gr. 0,4462 di solfato di calcio.
II. Gr. 0, 4118 di sale diedero gr. 0, 4516 di solfato di calcio.
III. Gr. 0, 2614 di sale diedero gr. 0, 2850 di solfato di calcio.

In 100 parti:

	trovato			calcolato per $CaN_2O_3 . ^1/_2H_2O$
Ca	32,44.	32,24.	32,05.	32,00

È pochissimo solubile in acqua, e per trattamento con acidi minerali od anche con acido acetico si decompone con sviluppo tumultuoso di biossido d'azoto.

Sale di stronzio.

Il sale di stronzio si prepara come il sale di calcio; però in questo caso non occorre partire da quantità equimolecolari giacchè il prodotto che si forma è insolubile nell' eccesso di reattivo.

Alla soluzione di gr. 2 di sale diluita e filtrata si aggiunge un eccesso di soluzione di cloruro di stronzio. Si ha immediatamente un precipitato bianco voluminoso che dopo qualche ora si deposita, al fondo del bicchiere, in minuti cristalli.

Il prodotto, così ottenuto, si raccoglie su filtro e si lava fino a quando le acque di lavaggio non precipitano più con nitrato d'argento. Asciugato per breve tempo all'aria, sopra carta asciugante, contiene probabilmente una molecola e mezza di acqua.

Gr. 0, 5036 di sale fornirono gr. 0, 4796 di solfato di stronzio.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $SrN_2O_3 . 1\frac{1}{2}H_2O$
Sr	45,43	45,90

Posto nel vuoto su acido solforico, scaldato a 100°, trattiene una molecola di acqua che non perde nemmeno a 120°.

I. Gr. 0, 3839 di sale fornirono gr. 0,3892 di solfato di stronzio.

II. Gr. 0, 4879 di sale fornirono gr. 0, 4910 di solfato di stronzio.

In 100 parti:

	trovato		calcolato per $SrN_2O_3 . H_2O$
Sr	48,36	48,04	48,23

Sale di bario.

Il sale di bario, come è noto, seccato sull'acido solforico trattiene una molecola di acqua:

$$BaN_2O_3 . H_2O$$

che perde a 115° per trasformarsi nel sale anidro:

$$BaN_2O_3$$

Sale di cadmio.

Il sale di cadmio si ottiene facilmente quando si mescolano quantità equimolecolari di sale sodico e solfato di cadmio.

Alla soluzione filtrata di gr. 2 di sale sodico si aggiunge la soluzione di gr. 2,88 di solfato di cadmio cristallizzato. Si ha subito un precipitato bianco voluminoso che ben presto si raccoglie in

minutissimi cristalli. Il sale, così ottenuto, si porta su filtro e si lava con acqua fino a che le acque di lavaggio, acidificate con acido cloridrico, non intorbidano più per aggiunta di cloruro di bario.

Secco all'aria ha un aspetto molto simile al sale di bario, e per riscaldamento perde facilmente biossido lasciando un residuo rosso bruno di ossido di cadmio:

$$CdN_2O_3 = 2NO + CdO.$$

Noi abbiamone determinato la temperatura di decomposizione e riscaldando in tubicino di vetro, in acido solforico, trovammo che essa comincia a 180° ed a 200° è completa.

Per l'analisi venne calcinato in crogiuolo, e quindi pesato l'ossido che rimane.

I. Gr. 0,4980 di sale secco su acido solforico fornirono gr. 0,3070 di ossido di cadmio.

II. Gr. 0, 5086 di sale secco su acido solforico fornirono gr. 0,3152 di ossido di cadmio.

III. Gr. 0,2028 di sale secco su acido solforico fornirono cc. 23,6 di azoto alla temperatura di 21°,5 ed alla pressione di 755 mm. (corretta 742).

In 100 parti:

	trovato			calcolato per $CdN_2O_3.H_2O$
	I	II	III	
Cd	53,94	54,22	—	54,36
N	—	—	13,22	13,59

Per la determinazione dell'azoto, la sostanza si mescola in una navicella con polvere di rame e di alluminio, e quindi si introduce in un lungo tubo a combustione, si posero in seguito due lunghe spirali di rame, fra le quali si poneva un piccolo strato di ossido di rame allo scopo di trattenere piccole quantità di idrogeno che eventualmente avessero potuto formarsi per azione dell'umidità sulla polvere di alluminio a temperatura elevata. L'aria si scacciava con anidride carbonica (da carbonato di manganese) e per il resto si procedeva come nelle ordinarie determinazioni di azoto.

Il sale perde facilmente l'acqua di cristallizzazione qualora venga scaldato a 110°; ma già a questa temperatura incomincia a subire una lieve decomposizione.

Gr. 0,3436 di sale diminuirono di gr. 0,0291.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $CdN_2O_6.H_2O$
H_2O	8,46	8,73

Una determinazione di metallo sul sale rimasto, secco a 110° diede i seguenti numeri:

Gr. 0,3126 di sale fornirono gr. 0,2144 di ossido di cadmio.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per CdN_2O_6
Cd	60,04	59,57

Sale di piombo.

Questo sale si ottiene facilmente, quando alla soluzione, non molto concentrata, di una molecola di sale sodico si aggiunge rapidamente ed agitando la soluzione piuttosto concentrata di una molecola (in leggero eccesso) di nitrato di piombo.

Si ha subito un precipitato leggermente giallognolo che, dopo qualche ora si separa al fondo del vaso. Raccolto su filtro le acque madri passano colorate in giallo per piccole quantità di sale basico che contengono disciolto e si continua il lavaggio fino a che passano incolore. Il sale venne messo a peso costante sull'acido solforico nel vuoto ed all'analisi diede i seguenti numeri:

I. Gr. 0,4850 di sale fornirono gr. 0,5178 di solfato di piombo.

II. Gr. 0,4530 di sale fornirono gr. 0,4835 di solfato di piombo.

III. Gr. 0,1554 di sale fornirono cc. 12,8 di azoto alla temperatura di 20° ed alla pressione di 758 mm. (corretta 745).

IV. Gr. 0,1138 di sale fornirono cc. 9,8 di azoto alla temperatura di 20° ed alla pressione di 760 mm. (corretta 747).

In 100 parti:

	trovato				calcolato per PbN_2O_3
	I	II	III	IV	
Pb	73,20.	72,91	—	—	73,14
N	—	—	9,44	9,90	9,89

L'azoto venne determinato operando come per il sale di cadmio.

Il sale di piombo è solubile in eccesso del sale sodico; sospeso in acqua per azione dell'idrogeno solforato dà sviluppo gassoso, del pari si decompone quando, sospeso in etere, si tratta con acido cloridrico alcoolico.

Riscaldato perde facilmente biossido d'azoto, lasciando un residuo di ossido di piombo. Del resto è un sale poco stabile e lentamente si decompone anche a temperatura ordinaria.

Sale di cerio.

Alla soluzione acquosa concentrata del sale potassico si aggiunge una soluzione di nitrato di cerio, in eccesso. Si ha subito un precipitato gelatinoso che si raccoglie su filtro, si lava con molta acqua e si pone a seccare nel vuoto su acido solforico.

È un composto molto instabile; probabilmente si tratta di un sale basico ed all'analisi diede i seguenti numeri:

gr. 0,2532 di sale fornirono gr. 0,1876 di ossido di cerio.

In 100 parti:

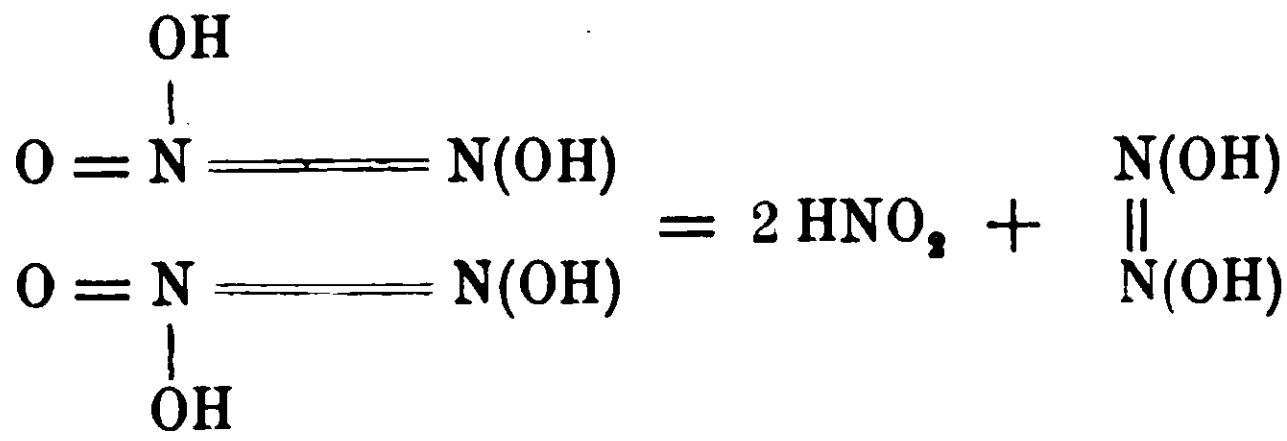
	trovato	calcolato per $Ce_2(N_2O_3)_3 . Ce(OH)_3$
Ce	60,26	60,08

Azione del calore sui sali.

Per azione del calore tutti i sali si decompongono facilmente; in alcuni casi si ottengono gli ossidi metallici e biossido d'azoto; dal sale sodico invece si possono isolare i prodotti di decomposizione che si formano in una prima fase.

Il sale sodico scaldato a 230° si mantiene inalterato; se però la temperatura si eleva fino a 280° esso fonde in un liquido colorato leggermente in verde azzurro costituito da un miscuglio di nitrito ed iponitrito di sodio.

Questa scissione, che può rappresentarsi collo schema:



si effettua nel miglior modo, fondendo il sale, in tubo da saggio ed in porzioni di circa mezzo grammo per volta. Dopo raffreddamento per aggiunta di acqua, anche ghiacciata, buona parte dell'iponitrito si decompone con tumultuoso sviluppo di protossido d'azoto che accende subito un fuscello; tale decomposizione non si evita nemmeno, impiegando nitrato d'argento alcoolico.

Per la separazione dei due sali si versa nella soluzione ottenuta, goccia a goccia nitrato d'argento; precipita così dapprima l'iponitrito giallo che poi diventa giallo sporco perchè contemporaneamente si separa dell'ossido. A questo punto si sospende l'aggiunta del nitrato d'argento, si filtra e si lava il residuo con acqua fino a che le acque di lavaggio non intorbidano con acido cloridrico. L'iponitrito d'argento, per trattamento, sul filtro stesso, con acido nitrico diluitissimo, passa in soluzione dalla quale viene riprecipitato con ammoniaca. Il sale raccolto su filtro, lavato con acqua ed essiccato su acido solforico diede all'analisi i seguenti numeri:

gr. 0,1653 di sale fornirono gr. 0,1295 di argento metallico.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $Ag_2N_2O_4$
Ag	78,34	78,26

Il nitrito, rimasto in soluzione, vien separato trattando il liquido filtrato con nitrato d'argento fino a che il precipitato bruno di ossido d'argento vien sostituito dal nitrito d'argento bianco.

Si filtra e nel liquido si aggiunge eccesso di nitrato d'argento.

Si ha così il nitrito che raccolto su filtro e lavato con acqua, vien cristallizzato dall'acqua bollente e posto a seccare su acido solforico.

All'analisi diede i seguenti numeri:

gr. 0,2040 di sale fornirono gr. 0,1895 di cloruro d'argento.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $AgNO_2$
Ag	69,91	70,12

Azione dei sali sopra le aldeidi.

Nel mentre i sali dell'acido nitroidrossilamminico in presenza di acidi si decompongono in acqua e biossido d'azoto, in soluzione neutra od alcalina possono scindersi in nitrito ed in acido iponitroso monomolecolare:

$$\begin{matrix} NONa \\ \| \\ NO_2Na \end{matrix} = NO_2Na + NONa$$

Il nitrito si riscontra facilmente; l'iponitrito monomolecolare invece non ci è stato finora possibile di isolarlo perchè si polimerizza per dare iponitrito ordinario oppure la sua anidride, il protossido d'azoto. Operando in presenza di aldeidi il residuo (NONa) che, in una prima fase si pone in libertà, viene fissato da queste sostanze, le quali in tal modo vengono trasformate negli acidi idrossammici:

$$R.COH + NOH = R.C\begin{matrix} \diagup NOH \\ \diagdown OH \end{matrix}$$

Questa trasformazione procede in modo netto e nella maggior parte dei casi il rendimento è quantitativo. Se l'aldeide è solubile nell'acqua, come nel caso dell'aldeide acetica, formica etc. la reazione avviene immediata; per le aldeidi invece che nell'acqua sono poco solubili è necessario riscaldare per qualche tempo prima che la trasformazione sia completa. Si può accelerare la reazione, in questi casi, aggiungendo un po' di alcool. Si ottengono così soluzioni che contengono il nitrito alcalino assieme al sale dell'acido idrossammico corrispondente all'aldeide impiegata:

$$\begin{matrix} NONa \\ \| \\ NO_2Na \end{matrix} + R.COH = NO_2Na + R.C\begin{matrix} NONa \\ \\ OH \end{matrix}$$

Per isolare gli acidi idrossammici si può trattare il liquido con acetato di rame, in soluzione diluita; in tal modo però una parte del prodotto viene decomposto perchè l'acido nitroso che si mette in libertà decompone l'acido idrossammico.

Quando si tratta di aldeidi alifatiche è preferibile evaporare dapprima il liquido, nel vuoto, e quindi trattare il residuo con alcool concentrato; rimane indietro il nitrito mentre il sale dell'acido idrossammico passa in soluzione. Questo per trattamento con acetato di rame, dà il sale ramico insolubile.

Per la maggior parte delle aldeidi aromatiche invece è meglio trattare il liquido ottenuto, con cloruro di bario; precipita subito il sale di bario insolubile o poco solubile dell'acido idrossammico, mentre il nitrito rimane in soluzione. Dai sali di rame e dai sali di bario, per trattamento con acidi minerali, si hanno facilmente gli acidi liberi.

I rendimenti, tanto in nitrito, come in acido idrossammico sono pressochè quantitativi, come abbiamo potuto assicurarci per mezzo di alcune esperienze che abbiamo eseguite sulle aldeidi acetica e benzoica, e che in appresso riferiremo. E siccome gli acidi idrossamici si possono facilmente riscontrare, anche in minima quantità, per la intensa colorazione rosso violetta caratteristica che forniscono con percloruro di ferro, così queste reazioni si prestano, come finora nessun'altra, a riscontrare le aldeidi, e le aldeidi soltanto. Solamente queste sostanze infatti forniscono gli acidi idrossammici, ed i chetoni che, con le aldeidi presentano molte reazioni comuni, rimangono perfettamente inalterati.

Tutti i sali dell'acido nitroidrossilamminico si prestano a queste reazioni: in ogni caso però conviene dare la preferenza al sale sodico perchè più facilmente accessibile ed anche perchè è solubilissimo nell'acqua.

Aldeidi della serie aromatica

Aldeide benzoica.

Alla soluzione acquosa di una molecola del sale sodico si aggiunge una molecola di benzaldeide. Si agita dapprima a temperatura ordinaria e poi riscaldando a b. m. verso i 60° per affrettare la reazione.

Dopo circa un'ora l'aldeide è già passata tutta in soluzione ed allora si aggiunge ancora un po' d'acqua e si fa bollire per circa un quarto d'ora allo scopo di decomporre piccole quantità di sale sodico rimaste inalterate. Il liquido, ancora caldo, si filtra e si tratta con eccesso di soluzione di cloruro di bario; si separa così il sale di bario dell'acido benzoidrossammico, mentre il nitrito che contemporaneamente si forma rimane in soluzione. Raccolto su filtro e lavato si stempera in poca acqua e poi in presenza di una goccia di soluzione di metilorange si tratta con acido cloridrico diluito fino a colorazione rosea dell'indicatore. L'acido benzoidrossammico essendo solubile in acqua viene estratto con etere, il quale, per evaporazione dà l'acido leggermente colorato in giallo; ricristallizzandolo una volta dallo stesso solvente si hanno aghi bianchissimi che fondono con decomposizione a 129°-131°.

All'analisi diede i seguenti numeri:

gr. 0,1528 di sostanza fornirono cc. 13,7 di azoto alla temperatura di 16° ed alla pressione di 748 mm. (corretta 735).

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_7H_7NO_2$
N	10,28	10,22

Con acetato di rame dà il sale colorato in verde chiaro e con percloruro di ferro fornisce una bella colorazione rossa ciliegia intensissima. Bollito con acido solforico diluito si scinde facilmente in acido benzoico ed idrossilammina. Per raffreddamento cristallizza l'acido benzoico che purificato per sublimazione fonde a 120°. Evaporando il liquido si ottiene il solfato d'idrossilammina in

grandi cristalli. Queste reazioni dimostrano, in maniera non dubbia, che il prodotto ottenuto è l'acido benzoidrossammico.

Il rendimento è quasi quantitativo come si vede da questa determinazione.

gr. due di benzaldeide fornirono gr. 3,50 di sale di bario secco a 100°.

Teoricamente se ne dovevano ottenere gr. 3,85; ciò fa vedere che il rendimento è del 90 % e sarebbe superiore se il sale non fosse un poco solubile in acqua, e se tracce di aldeidi non sfuggissero alla reazione perchè trascinate dal vapor d'acqua.

La reazione si presta assai bene a svelare piccolissime quantità di aldeidi. Così ad esempio: se ad un po' di soluzione del sale sodico si aggiungono tre o quattro gocce di acqua coobata di lauro ceraso, e poscia si riscalda per qualche minuto il liquido fornisce le reazioni dell'acido benzoidrossammico.

Anche i composti bisolfitici delle aldeidi si comportano in modo analogo. Se a pochi centigrammi di composto bisolfitico dell'aldeide benzoica, sciolto in acqua e reso alcalino con carbonato sodico, si aggiunge una traccia di sale e si riscalda per breve tempo, si ha un liquido che, neutralizzato con acido solforico diluito, dà con percloruro di ferro una intensa colorazione rosso ciliegia dovuta all'acido benzoidrossamminico che si è formato.

Aldeide anisica.

Alla soluzione acquosa di gr. 3 di sale sodico (una molecola) si aggiungono gr. 3,35 di aldeide anisica (una molecola) e poi un po' di alcool allo scopo di accelerare la reazione.

Si riscalda per circa un'ora a b. m. con refrigerente ascendente.

Trascorso questo tempo l'aldeide è passata in soluzione, salvo una piccola quantità di resina che contemporaneamente si forma.

Scacciato l'alcool per distillazione, il liquido ancora caldo viene filtrato e trattato con eccesso di soluzione di cloruro di bario; si separa, in tal modo, il sale di bario dell'acido anisinidrossammico, che raccolto su filtro, fu lavato con acqua, nella quale è quasi insolubile, allo scopo di eliminare tutto il nitrito di bario contempo-

raneamente formatosi. Il sale, così ottenuto, fu stemperato in acqua e poscia in presenza di una traccia di metilorange venne trattato con acido cloridrico diluito fino a colorazione rosea dell'indicatore. L'acido anisinidrossammico essendo pochissimo solubile in acqua si separa subito; si raccoglie su filtro e si lava con acqua.

Cristallizzato un paio di volte da acetone bollente per raffreddamento si ebbe in squamette splendenti che fondono con decomposizione a 165°.

All'analisi diede i seguenti numeri:

gr. 0,1445 di sostanza fornirono cc. 10,6 di azoto alla temperatura di 17° ed alla pressione di 761 (corretta 748).

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_8H_9NO_3$
N	8,53	8,38

Dà anch'esso un bel sale di rame colorato in verde chiaro e con percloruro di ferro dà la colorazione caratteristica degli acidi idrossammici.

Bollito con acido solforico diluito si scinde nettamente in acido anisico ed idrossilammina. L'acido anisico si separa per raffreddamento in aghetti bianchi che raccolti su filtro e lavati fondono esattamente a 182°. In soluzione rimane il solfato di idrossilammina. Infatti evaporando il liquido a bagno maria, fino a secchezza, si ottennero cristalli del solfato, che venne identificato trasformandolo nell'ossima dell'acetofenone. A tale scopo alla soluzione del solfato d'idrossilammina, neutralizzata con carbonato sodico, si aggiunge la soluzione alcoolica della quantità voluta di acetofenone e si lascia in riposo per alcune ore. Si ebbe così l'ossima in bei cristalli tabulari che fondono a 59°, ed all'analisi diedero i seguenti numeri:

gr. 0,1240 di sostanza fornirono cc. 11,1 di azoto alla temperatura di 20° ed alla pressione di 757 mm. (corretta 744).

In 100 parti:

	trovato	calcolato per C_8H_9NO
N	10,24	10,37

Aldeide piperonilica.

L'acido piperoniidrossammico si prepara in modo identico al precedente. Alla soluzione acquosa di gr. 2 del sale di sodio (una molecola) si aggiungono gr. 2,3 di piperonalio (una molecola) ed un po' di alcool. Si riscalda a b. m., agitando continuamente, e quando l'aldeide è passata in soluzione si scaccia l'alcool, si diluisce con acqua e si fa bollire per circa un quarto d'ora alla scopo di decomporre il sale sodico rimasto inalterato.

Il liquido così ottenuto vien filtrato per separarlo da piccole quantità di piperonoino che si formano, per azione degli alcali sul piperonalio, e poscia si tratta con eccesso di cloruro di bario. Si ha immediatamente un precipitato voluminoso che costituisce il sale di bario dell'acido piperonalidrossammico. Raccolto su filtro e lavato, fu stemperato in acqua, ed in presenza di metilorange, venne trattato con acido cloridrico diluito fino a colorazione rosea dell'indicatore. L'acido piperonalidrossammico essendo poco solubile si separa immediatamente e si raccoglie su filtro. Viene purificato dall'acetone da cui si ottiene in cristallini bianchi che fondono con decomposizione a 172-173°.

All'analisi diede i seguenti numeri:

gr. 0,1550 di sostanza fornirono cc. 10,4 di azoto alla temperatura di 17° ed alla pressione di 758 (corretta 745).

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_8H_7NO_4$
N	7,80	7,73

Dà con acetato di rame un sale colorato in verde chiaro e con percloruro di ferro fornisce la solita colorazione.

Etere etilico dell'aldeide salicilica.

La reazione con l'aldeide salicilica è incerta anche per il fatto che la stessa aldeide si colora in violetto con percloruro. Il sale di bario ed il sale di rame si formano in quantità molto esigue.

Siccome questo comportamento si poteva attribuire all'ossidrile che si trova in posizione orto rispetto al residuo, aldeidico, così noi abbiamo studiato il comportamento dell'etere etilico dell'aldeide salicilica. La reazione è un po' più lenta, ma anche in questo caso si ottiene l'acido idrossammico.

Questo etere fu preparato dal Perkin [1] riscaldando in tubo chiuso il sale dell'aldeide con ioduro etilico. Non disponendo d'una stufa per tubi chiusi abbiamo operato a ricadere.

Alla soluzione alcoolica di un atomo di sodio si aggiunse una molecola di aldeide ed un leggero eccesso di ioduro d'etile. Il miscuglio si pose a ricadere a b. m. ma anche dopo 20 ore la reazione si mantenne sempre alcalina. Scacciato l'alcool, per distillazione, il residuo fu ripreso con soluzione di potassa nella quale si sciolse facilmente con colorazione gialla, l'aldeide rimasta inalterata. Dopo trattamenti con potassa fino a che la soluzione non si colorava più in giallo, il prodotto fu lavato con acqua ed estratto con etere. Evaporando il solvente rimase indietro un olio rossastro che venne trattato con la soluzione acquosa del sale sodico riscaldando a b. m. Quando l'aldeide è disciolta si aggiunge un pò d'acqua e si fa bollire per decomporre il sale rimasto inalterato. Il liquido, ancora caldo, fu filtrato e trattato con eccesso di cloruro di bario il quale determinò la separazione del sale di bario dell'acido idrossammico corrispondente.

Raccolto su filtro, viene lavato con acqua e quindi si decompone con acido cloridrico diluito in presenza di metilorange; si separa in tal modo l'acido poco solubile che si lava con acqua.

Cristallizzato da un miscuglio di benzolo ed etere si ebbe in aghi bianchi che fondono a 139° ed all'analisi fornirono i seguenti numeri:

gr. 0,1246 di sostanza diedero cc. 8,3 di azoto alla temperatura di 19° ed alla pressione di 760 mm. (corretta 747).

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_9H_{11}NO_3$
N	7,68	7,63

[1] Liebig. s. An. chem. 145, 306.

Con percloruro di ferro dà in modo intenso la colorazione caratteristica degli acidi idrossammici e fornisce facilmente un sale di rame. Bollito con acido solforico diluito dà l'acido ossietilsalicilico (punto di fusione 19,4) e nel liquido si riscontra l'idrossilammina.

Aldeidi nitrobenzoiche.

L'ortonitrobenzaldeide ed il nitropiperonalio (che del pari è una aldeide ortonitrobenzoica, perchè Liebermann ha dimostrato che con acetone in presenza di alcali fornisce l'indaco corrispondente) a parità di condizioni non reagiscono con i sali dell'acido nitroidrossilamminico. Ponendo a reagire gr. 0,10 di sale sodico e gr. 0,15 di nitropiperonalio dopo prolungato riscaldamento si riottennero gr. 0,10 di nitropiperonalio inalterato e il liquido, colorato in rosso bruno, non fornì le reazioni degli acidi idrossammici.

Questo farebbe vedere che queste sostanze, rispetto a questo reattivo, si comportassero come se non contenessero il vero gruppo aldeidico. Con tutta facilità reagisce invece la m.nitrobenzaldeide.

Grammi uno di m.nitrobenzaldeide furono trattati con gr. 1,2 di sale sodico in soluzione acquosa; essendo l'aldeide quasi insolubile si aggiunse un po' di alcool. Si agitò dapprima a temperatura ordinaria e quindi, per agevolare la reazione si riscaldò a b. m. ed a circa 60°. Quando l'aldeide è passata in soluzione si diluisce con acqua e si fa bollire per decomporre il sale rimasto inalterato. Il liquido caldo fu filtrato e trattato con eccesso di cloruro di bario; si separò in tal modo il sale di bario dell'acido m. nitrobenzoidrossammico che venne raccolto su filtro, lavato con acqua e quindi decomposto con acido cloridrico in presenza di metilorange. L'acido, essendo alquanto solubile in acqua, fu estratto agitando il liquido varie volte con etere. Evaporando il solvente, il residuo colorato leggermente in giallo, fu cristallizzato dal benzolo e lavato prima con benzolo e poi con etere. L'acido puro si presenta in piccoli cristalli bianchi che fondono con decomposizione a 153°.

All'analisi diede i seguenti numeri:

gr. 0,1372 di sostanza fornirono cc. 17,8 di azoto alla temperatura di 14° ed alla pressione di 763 mm. (corretta 750).

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_7H_6N_2O_4$
N	15,32	15,39

Aldeide bromopiperonilica.

Il bromopiperonalio fu preparato seguendo le norme date da Oelker ([1]) aggiungendo al piperonalio la quantità voluta di bromo ed una traccia di iodio e poi scaldando per poco tempo con alcool a b. m. Per raffreddamento si separa il prodotto bruno, ma cristallizzato una volta dall'alcool si ha in aghetti bianchissimi.

Per la preparazione dell' acido bromopiperonalidrossammico si opera in maniera identica ai casi precedenti.

Gr. 4 di bromopiperonalio furono trattati con soluzione acquosa di gr. 2 di sale sodico; si aggiunse un po' di alcool essendo il bromoderivato quasi insolubile in acqua. Si scaldò dapprima a b. m. agitando continuamente, e quando il prodotto era passato in soluzione si diluì con acqua e si fece bollire per decomporre il sale rimasto inalterato. Il liquido ancora caldo fu filtrato e trattato con cloruro di bario. Si separò in tal modo il sale di bario dell'acido bromopiperonalidrossammico che raccolto su filtro fu lavato ripetutamente con acqua, nella quale è pochissimo solubile.

Il sale fu poscia stemperato in acqua e decomposto con acido cloridrico diluito in presenza di metilorange; l'acido poco solubile si separò subito. Raccolto su filtro e lavato, quando fu secco, venne cristallizzato dall' acetone dal quale si separa in minuti cristalli che fondono con decomposizione a 180°.

All'analisi diede i seguenti numeri:

gr. 0,1858 di sostanza fornirono cc. 8,2 di azoto alla temperatura di 19° ed alla pressione di 760 mm. (corretta 747).

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_8H_6BrNO_4$
N	5,09	5,38

Il rendimento è un po' scarso. Bollito con acido solforico diluito offre una grande resistenza alla idrolisi tanto che bisognano circa

([1]) Berichte XXIV, 2593.

tre ore perchè essa sia completa. Per raffreddamento si separò l'acido bromopiperonilico che ricristallizzato dall'acqua in presenza di carbone animale si ebbe in minuti cristalli bianchi che fondono a 202°. Nel filtrato si riscontra l'idrossilammina.

m-nitrosobenzaldeide (1)

In una nota precedente fu dimostrato che il gruppo (NOH) si fissa direttamente ai nitrosocomposti per dare origine a prodotti appartenenti alla classe delle cosidette nitrosoidrossilammine

$$R . N_2O_2H$$

Era quindi prevedibile che anche la m-nitrosobenzaldeide dovesse reagire con il sale sodico dell'acido nitroidrossilamminico, per dare un composto contenente nella sua molecola il residuo degli acidi idrossammici e quello delle nitrosoidrossilammine. In questo caso per una molecola di m-nitrosobenzaldeide occorrono due molecole di sale sodico; a gr. 0,5 di m-nitrosobenzaldeide sospesi in alcool si aggiunse la soluzione acquosa di gr. 0,9 di sale sodico. Si riscaldò a b. m. alla temperatura di circa 60° ed il liquido dapprima leggermente colorato in giallo passò dopo breve riscaldamento al rossastro.

Dopo circa un'ora l'aldeide era già passata in soluzione; il liquido così ottenuto si diluisce con acqua e si fa bollire allo scopo di decomporre il sale sodico rimasto inalterato. Al liquido filtrato si aggiunse eccesso di cloruro di bario; si ebbe in tal modo un precipitato giallognolo, voluminoso, costituito dal sale di bario; raccolto su filtro e lavato con acqua, in cui è un poco solubile, si pose a seccare all'aria. Il rendimento è quasi teorico ed infatti da grammi 2 di m.nitrosobenzaldeide si ottennero gr. 4,5 di sale di bario secco all'aria. Da questo, il rendimento è del 90 % del calcolato. Una piccola porzione del sale sospeso in acqua, in presenza di traccia di metilorange, e di etere fu trattata con acido cloridrico diluito fino a colorazione rosea dell'indicatore. Separando lo strato etereo ed evaporandolo a temperatura ordinaria, rimase una sostanza bianca cristallizzata in bellissimi aghi, completamente so-

(1) Questa interessante sostanza venne preparata secondo il processo dato da Eugenio Bamberger, che l'ha scoperta.

lubili in alcali, che fusero a 73°-76° con decomposizione. Però dopo breve tempo il prodotto incomincia a decomporsi, e nel domani è trasformato in una sostanza resinosa nera; per questa ragione non ci fu possibile analizzare la sostanza; ma tale proprietà non lascia dubbio sopra la sua natura; tutte le nitrosoidrossilammine infatti sono sommamente alterabili quando si trovano allo stato libero.

Aldeidi della serie grassa.

Come si è detto fin da principio, anche queste aldeidi reagiscono con grande facilità sopra il sale sodico dell'acido nitroidrossilamminico. Siccome però si devono isolare sotto forma di sali di rame, perchè i sali di bario sono solubili nell'acqua, così è necessario separare dapprima il nitrito che contemporaneamente si è formato, come già si è detto. Si può d'altra parte evitare questa separazione, qualora invece dell'acido nitroidrossilamminico si impieghino i sali dell'acido benzolsolfonidrossammico che, come ha dimostrato Rimini, cede alle aldeidi con eguale facilità il residuo NOH. Del resto, operando in un modo oppure nell'altro, si arriva sempre agli stessi prodotti finali.

Aldeide enantica.

L'aldeide enantica fu preparata distillando l'olio di ricino e rettificando il liquido ottenuto. Per la preparazione dell'acido enatolidrossammico usammo la porzione passata tra 149°-153°.

Gr. 3 di acido benzolsolfonidrossammico si disciolgono in poco alcool ed alla soluzione si aggiungono c. c. 20 di soluzione doppia normale di potassa e gr. 2 di aldeide enantica.

Si agita dapprima a temperatura ordinaria e poi per completare la reazione si mantiene il liquido, per circa mezz'ora, all'ebullizione. Trascorso questo tempo si filtra ed alla soluzione fredda si aggiunge eccesso di acetato di rame, dopo aver neutralizzato il liquido con acido acetico. Operando in tal modo si separa il sale ramico dell'acido enatolidrossammico mentre rimane in soluzione l'acido benzolsolfinico. Il sale così ottenuto, colorato in verde erba, fu raccolto su filtro e lavato con acqua fino a che le acque di lavaggio passavano incolore.

Stemperato in acqua fu decomposto con acido solforico diluito e per non eccedere in àcido si lasciò piccola quantità di sale indecomposto.

Separato per filtrazione questo residuo, il liquido fu agitato con etere acetico, nel qual solvente l'acido enatolidrossammico è molto solubile. Evaporando il solvente restò indietro l'acido che cristallizzato una volta dal benzolo si ebbe in squame bianche, splendenti, che fondono a 75°-76°. Il rendimento è quantitativo.

All'analisi diede i seguenti numeri:

gr. 0,1500 di sostanza fornirono c.c. 12,4 di azoto alla temperatura di 14° ed alla pressione di 760 mm. (corretta 747).

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_7H_{13}NO_4$
N	9,70	9,66

Per ebullizione con acido solforico diluito, dopo raffreddamento, si separa un olio che costituisce l'acido enantolico e nel liquido si ba il solfato d'idrossilammina.

Aldeide formica.

Con le aldeidi solubili in acqua quali la formica, acetica etc. la reazione è istantanea ed è accompagnata da notevole sviluppo di calore. Versando dell'aldeide formica (soluzione al 40 %) sopra una soluzione concentrata del sale sodico si ha una violenta reazione ed il liquido si riscalda fortemente. Portando a secco si ha un residuo costituito da un miscuglio di nitrito e di sale sodico dell'acido formidrossamico. Per trattamento con alcool assoluto il sale dell'acido idrossammico passa in soluzione mentre il nitrito resta indietro. Evaporando l'alcool e riprendendo con acqua, il residuo con percloruro di ferro dà una colorazione rosso sangue intensa e con acetato di rame dà un bel sale colorato in verde erba.

Aldeide acetica.

Alla soluzione acquosa di gr. 2 di sale sodico (una molecola) si aggiunge gr. 0,8 di aldeide acetica (una molecola in leggero eccesso).

Il miscuglio si riscalda notevolmente tanto che bisogna raffreddare con acqua per evitare che parte dell'aldeide volatilizzi.

Il liquido così ottenuto, vien quindi portato a secchezza, per distillazione nel vuoto, ed il residuo costituito da nitrito ed acetoidrossammato sodico si pone a ricadere con alcool assoluto.

Con tale trattamento il sale sodico dell'acido acetoidrossammico passa in soluzione ed il nitrito rimane indietro. Il liquido alcoolico per aggiunta di soluzione di acetato di rame fornisce un bel sale colorato in verde erba che raccolto su filtro vien lavato fino a che le acque di lavaggio passano incolore.

Il sale così ottenuto, sospeso nell'alcool fu trattato con idrogeno solforato, il quale precipitò il rame sotto forma di solfuro, mentre in soluzione rimase l'acido acetoidrossammico. Separando per filtrazione il solfuro; il liquido fu posto ad evaporare nel vuoto su acido solforico. L' acido che così rimase è bianco, cristallizzato in aghi molto deliquescenti; fonde a 87°-88°. Con percloruro di ferro dà colorazione rosso ciliegia intensa e scaldato a b. m. con acido solforico diluito si scinde in acido acetico ed idrossilammina. Questi caratteri coincidono con quelli dell'acido acetoidrossammico preparato da Hoffmann (1), Crismer (2) e Miolati (3).

La decomposizione del sale sodico dell'acido nitroidrossilamminico è netta e questa esperienza lo dimostra in modo chiaro.

Operando in tal modo da gr. 2 di sale sodico si ottennero grammi 1, 10 di nitrito secco su acido solforico; secondo la teoria se ne dovrebbero ottenere gr. 1,13. Questa piccola differenza è da attribuirsi, sicuramente, al fatto che una traccia di nitrito è solubile, anche in alcool. Il nitrito ottenuto fu trasformato in nitrito d'argento il quale cristallizzato dall'acqua bollente all'analisi diede i seguenti numeri:

Gr. 0, 2202 di sale fornirono gr. 0,2046 di cloruro d'argento.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $AgNO_2$
Ag	69,92	70,12

(1) Hoffmann Ber. 22, 2854.
(2) Crismer, Bul. soc. chim. de Paris (3) 3, 121.
(3) Miolati, Ber. 25, 700.

Operando in modo simile si ottengono gli acidi idrossamici corrispondenti alle aldeidi propilica, butilica, e valerianica; per queste due ultime però si può aggiungere con vantaggio un po' di alcool, che affretta la reazione essendo queste aldeidi non molto solubili in acqua.

Acidi idrossammici delle dialdedi.

Questa reazione è di indole molto generale e si estende anche alle dialdeidi; però le nostre esperienze, in questo campo, sono appena incominciate in causa sopratutto degli scarsi mezzi di cui questo laboratorio dispone.

Gliossale.

Alla soluzione acquosa di gr. 1 di gliossale, neutralizzato con carbonato sodico si aggiunsero gr. 2 di sale sodico (una molecola di aldeide per due di sale). Il liquido dapprima incolore passa ben presto al giallognolo e si nota un leggero riscaldamento.

Si lascia dapprima a temperatura ordinaria e poscia si riscalda per circa un'ora da 60° a 70°. Trascorso questo tempo si diluisce con acqua e si pone a bollire per decomporre il sale sodico rimasto inalterato. Il liquido, ancora caldo, vien filtrato e dopo averlo raffreddato si aggiunge eccesso di acetato di rame. Si separa in tal modo il sale di rame dell'acido diidrossammico che raccolto su filtro vien lavato con acqua fino a che le acque di lavaggio passano incolore. Riscaldato su lamina di platino si decompone con viva deflagrazione; bollito con acido solforico diluito si scinde in acido ossalico ed idrossilammina.

Dialdeide suberica.

L'aldeide suberica fu preparata seguendo l'elegante metodo del Prof. Bayer [1], cioè distillando a b. m. un miscuglio di sale di bario dell'acido bromosebacico, in corrente di vapor d'acqua, con perossido di piombo ed acido fosforico al 25 %. Estraendo il di-

[1] Ber. 30, 1963.

stillato, già saturo di solfato ammonico, si ha un olio che costituisce la dialdede.

Gr. 1 di aldeide così ottenuta si disciolgono in poca acqua ed alla soluzione resa alcalina con 20 cc. di potassa doppia normale si aggiungono gr. 2,5 di acido benzolsolfonidrossammico. Si riscalda quindi a b. m. per circa mezz' ora e poi si completa la reazione riscaldando per pochi minuti all'ebollizione. Il liquido così ottenuto fu filtrato, e dopo averlo neutralizzato con acido acetico, fu trattato con eccesso di soluzione di acetato di rame. Si separò in tal modo il sale ramico dell'acido idrossammico, che raccolto su filtro e lavato con acqua, fino a che le acque di lavaggio passavano incolore, si pose a seccare all'aria.

Il sale di rame però, in queste condizioni, non è molto puro e per renderlo tale si opera in questo modo. Si comincia col decomporre il sale, sospeso in acqua, con acido solforico diluito e quando è passato tutto in soluzione, si filtra il liquido per separarlo da tracce di resina e di sale sfuggite alla decomposizione. Per aggiunta di soluzione concentrata di acetato sodico precipita nuovamente il sale puro che viene raccolto su filtro e lavato fino a che le acque di lavaggio passano incolore.

In soluzione rimane solfato sodico ed eccesso di acetato.

L'acido suberildiidrossammico non viene estratto nè da etere nè da etere acetico e quindi, in questo caso occorre modificare il metodo di estrazione. Noi abbiamo trovato molto comodo a decomporre il sale dapprima con la quantità strettamente necessaria di acido solforico diluito, e poscia la piccola quantità di liquido si faceva assorbire da solfato di sodio anidro. Quando la massa indurì, si trattò con alcool assoluto che disciolse il solo acido. Evaporando l'alcool rimase indietro l'acido che fonde a 135°, con decomposizione. Bollito con acido solforico diluito si scinde facilmente in acido suberico ed idrossilammina. L'acido suberico si separa per raffreddamento e fonde a 138° e nel liquido si riscontra l'idrossilammina.

Continueremo lo studio di queste reazioni.

Palermo, Laboratorio di chimica farmaceutica, Giugno 1901.

Ricerche della saccarina sotto il punto di vista bromatologico e farmaceutico a mezzo di nuove reazioni;

nota del Dott. MATTEO SPICA.

(Giunta il 4 luglio 1901).

Varii metodi sono stati suggeriti per la ricerca e riconoscimento della saccarina nei prodotti commerciali; fra essi quello proposto da Vitali [1] e Hertzfeld tende a far palese i gruppi benzolico, solfonico ed imidico che sono presenti nella saccarina; col metodo proposto da Pinette e Schmitt [2] si trasforma la saccarina in ac. salicilico; coll'altro proposto da Remsen e poi modificato da Bruylants [3] si trasforma la saccarina fondendola con resorcina in una floresorcina e con quello proposto da Hairs [4] si può riconoscere la saccarina in presenza di ac. salicilico.

In quanto ai metodi per estrarre la saccarina dai prodotti commerciali si è suggerito di asportarla per trattamenti ripetuti con etere o con etere assieme al petrolico. Tralascio d'intrattenermi dei metodi coi quali si riconosce la saccarina a mezzo dei suoi gruppi caratteristici non parendomi che essi siano d'una sensibilità sufficiente; difatti non è facile cosa in un milligramma di sostanza, talvolta asportato dal materiale in esame, potere riconoscere il gruppo benzinico, il solfonico ed imidico, quando si pensa che un milligramma di saccarina può tutt'al più fornire gr. 0,000437 di anidride solforica; gr. 0,000092 di ammoniaca e gr. 0,00042 di benzolo.

La ricerca della saccarina trasformandola in acido salicilico sarebbe un metodo ottimo considerata la sensibilità che si potrebbe raggiungere nel riconoscere l'acido salicilico in seguito alla tra-

(1) Vedi Giornale Il Selmi, anno I, 1890-91, pag. 97.

(2) Vedi Rep. ed Analyt-Chem., 1887, 5, pag. 438.

(3) Vedi Jouro de pharm. et Chim., 1888, 5ª serie, t. XXIII, N. 7, pag. 292-298.

(4) Vedi Revue intern. des falsifications 15 Octob. 1893.

sformazione in prodotti nitrofenolici [1], coloro però che si sono occupati di tale ricerca sanno a quante difficoltà bisogna andare incontro nella fusione della saccarina con soda caustica e nella susseguente estrazione dell' ac. salicilico formatosi. Queste difficoltà hanno fatto sì che nella ricerca della saccarina si preferisce alle volte per il suo riconoscimento quell'altro metodo col quale si ricorre alla trasformazione in sostanze florescenti.

La reazione della floresorcina, come si sa, vien fatta scaldando in capsula di porcellana il residuo dell' estratto etereo con poca resorcina e qualche goccia di acido solforico, riprendendo il tutto con acqua e neutralizzando il liquido con potassa caustica. Operando in questo modo, nel caso della presenza della saccarina si ottiene una soluzione rossa con forte florescenza verde e difatti nelle esperienze che istituì, seguendo scrupolosamente il metodo connato, ottenni benissimo questa reazione; se non che ebbi a convincermi che la reazione si ottiene lo stesso trattando nel modo anzidetto la sola resorcina; oppure essa con gli estratti eterei di sostanze ove sicuramente non era stata aggiunta saccarina. Gli estratti eterei di vini, non che di vari siroppi farmaceutici manipolati secondo i dettami della nostra farmacopea con zucchero di canna e col principio medicarmentoso: china, rabarbaro, ratania, belladonna ecc.: fornirono tutti la reazione che fin qui è stata ritenuta specifica per la saccarina. Nel ricercare la causa di questo fatto ho potuto convincermi che gli acidi tannici, il tartarico, il malico, il lattico e qualche altro, la glicerina ecc. che eventualmente può asportare l'etere solforico, o la miscela di esso col petrolico, scaldati con resorcina ed ac. solforico forniscono, dopo neutralizzazione della massa acquosa, liquidi più o meno rossi con florescenza verde.

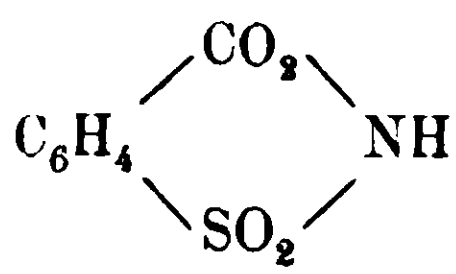
I roob, gli sciroppi delle farmacie ed i vini contengono in buona parte le sostanze mentovate sia naturalmente, sia che si generino per alterazione dei liquidi stessi; si comprende quindi come chi è chiamato ad inquirire in proposito, attenendosi alla reazione cennata della floresorcina possa facilmente ingannarsi. Ho dovuto rimarcare che la quantità di resorcina da addizionarsi nel saggio, e della quale nessuno degli autori che propongono la reazione fa

[1] Vedi Gazz. Chim. Italiana, t. XXV, p. I.

cenno, non è indifferente e mentre con poca resorcina la reazione è poco manifesta, lo stesso si verifica quando essa in rapporto alla saccarina è in eccedenza. Dai saggi praticati potei vedere che le proporzioni migliori da adoperare dei due ingredienti, perchè la reazione sia più manifesta, è quella d'una parte di saccarina per due in peso di resorcina.

Nel rilevare gl'inconvenienti menzionati non volli tralasciare di dare un contributo alla ricerca della saccarina ed è perciò che qui espongo un metodo sensibile, per come lo dimostrano i .risultati che appresso espongo, e nello stesso tempo sicuro per la ricerca di essa nei vini principalmente, negli siroppi, e nelle sostanze alimentari.

Le mie ricerche ebbero di mira due punti, l'uno quello di costatare negli estratti eterei il gruppo imidico della solfoimidebenzoica no



trasformandolo in ammoniaca come sin'ora si è praticato, prodotto che per la sua volatilità potrebbe facilmente sfuggire alle ricerche, specie se in piccole quantità, ma in acido nitrico e ricercare poi quest'acido a mezzo del cloridrato di difenilammina; l'altro: quello di trasformare la saccarina in uno degli acidi solfomidobenzoici e riconoscere questo con la reazione dei diazocomposti. Sì l'uno che l'altra esperienza diedero risultati soddisfacenti.

Per trasformare il gruppo imidico in nitrico operai nel seguente modo: La sostanza nella quale doveva costatarsi la presenza della saccarina fu trattata, in seguito ad acidificazione con ac. solforico purissimo, con miscela di etere solforico e petrolico. Separato l'etere filtrandolo per carta asciutta fu fatto evaporare in tubi di assaggio a b. m. ed al tenue residuo secco rimasto con l'evaporazione in fondo al tubo, aggiunsi poche goccio di ac. solforico purissimo, esente di prodotti nitrici e nitrosi, e un cristallino di permanganato potassico, scaldai lentamente il tubo e nel caso che la quantità di permanganato non era sufficiente alla ossidazione completa ne aggiungevo con precauzione dell'altro, fino ad avere

il liquido colorato persistentemente, naturalmente lo scaldamento dell'acido solforico era moderatissimo quanto bastava per agevolare l'ossidazione ed in modo di impedire con l'elevazione della temperatura la volatilizzazione dell'acido nitrico eventualmente formatosi.

Decolorai quindi il saggio con qualche goccia di soluzione d'anidride solforosa o di ac. assalico, aggiunsi qualche centimetro cubico d'acqua, poche goccie di cloridrato di difenilammina in soluzione e dopo con una pipetta feci pervenire al fondo del tubo dell'acido solforico purissimo. Nel caso della presenza della saccarina potei a questo modo osservare fra lo strato acquoso ed il solforico la nota colorazione bleu più o meno intensa a secondo la quantità di acido nitrico prodottosi. Questo metodo che pur mi condusse a poter rinvenire gr. 0,0007 di saccarina per cento di vino o di siroppo potrebbe fare nascere il dubio che l'etere solforico e petrolico asportassero dalle sostanze in esame dei prodotti azotati di natura acida, ma numerose esperienze all'uopo fatte su vini genuini di varie contrade della Sicilia e siroppi medicamentosi, ebbero sempre a darmi risultati negativi in modo che ho ragione di credere essere il metodo proposto sufficientemente sicuro e sensibile.

L'altra reazione ch'io propongo per ricercare la saccarina nelle sostanze sospette che la contenessero è quella dei diazocorpi.

La trasformazione della saccarina in acido amidato mi sembra d'averla otteuuta trattando quella in un tubo di assaggio con pochissimo ossido di calcio e scaldando leggermente su fiammella a gas, sospesi lo scaldamento quando la miscela cominciava a divenire bruna ed emetteva vapori facilmente riconoscibili all'odore dolce e pungente, e prima ancora che potesse avvenire una più marcata alterazione della molecola con formazione di benzene. Lasciato raffreddare il tubo, ripreso il residuo con qualche centimetro cubico d'acqua e scaldato, decantai il liquido in altro tubo, acidificai con acido cloridrico e aggiunsi qualche pezzetto di zinco. Lasciato in riposo il liquido per una mezz'ora in modo che lentamente l'idrogeno prodottosi avesse avuto il tempo di ridurlo e tolto quindi lo zinco diluì il liquido fino a portarlo a 15-20 centimetri cubici; aggiunsi qualche goccia di soluzione diluita di nitrito potassico e da 5 a 6 goccie di soluzione di cloridrato di α-naftilammina: così

trattato il liquido, tosto o dopo pochi miuuti, a secondo la quantità di saccarina adoperata e a secondo dello più o meno scaldamento che si faceva subire con ossido di calcio, si colorì in rosso cremisi e rosso giallastro. Questa reazione l' ho trovata in modo tale sensibile che mgr. 5 di saccarina in un litro di vino o di siroppo medicamentoso vennero nettamente svelati mentre l'estratto etereo di cc. 100 non si mostrò dolce al palato e la trasformazione in acido salicilico riuscì poco sodisfacente.

La costituzione della saccarina che è, come si sa, un orto composto non può far supporre la trasformazione in paracomposto come sarebbe l'acido solfanilico, ritengo pertanto non sia improbabile che per azione pirogenica la molecola della saccarina decomponendosi dia adito alla formazione di prodotti che per riduzione ingenerino amminoderivati e sono condotto a credere che si tratti di un prodotto pirogenico e non esistente come impurezza di prodotti para nella saccarina adoperata, dapoichè questa ridotta con zinco ed acido cloridrico non fornisce la reazione, come non si ottiene la reazione senza che si pratichi prima riduzione del liquido acquoso ottenuto in seguito allo scaldamento della saccarina con ossido di calcio.

Spero in seguito potere dare spiegazione sull' andamento della reazione avendo iniziato delle ricerche in questo senso ed avendo separato delle sostanze ben cristallizzate dal prodotto pirogenico della saccarina con l'ossido di calcio.

Riepilogando espongo il metodo pratico per la ricerca della saccarina, metodo che oltre di essere alla portata di tutti e di potersi eseguire con pochi reattivi, raggiunge il doppio scopo di fare la ricerca dell' acido salicilico e della saccarina senza per far ciò eliminare l'uno o l'altra di queste sostanze.

Modo di operare.

Il liquido nel quale si vuole ricercare la saccarina, acidificato con acido solforico puro, o quello acquoso acido che servì per asportare la saccarina dal materiale solido che poteva contenerla, si dibatte in imbuto a chiavetta con etere solforico o con miscela di questo con il petrolico. Separato lo strato etereo filtrandolo per carta asciutta si distribuisce in tre tubi di assaggio asciutti che

quindi si pongono ad evaporare a b. m. Il residuo rimasto in fondo ai tubi viene trattato il primo, per la ricerca dell'acido salicilico, con una goccia di ac. nitrico concentrato e dopo d'avere scaldato leggermente in esso si ricerca l'acido picrico come ebbi a dire nella nota precedente (Vedi Gazz. Chim. Ital., t. XXV, vol. I). Al residuo del secondo tubo si addiziona pochissima calce viva, ed è bene per questo saggio adoperare l'ossido di calcio un po' granuloso ottenuto dalla polvere di marmo, e si scalda agitando fino a lieve imbrunimento della miscela, si aggiungono quindi al saggio pochi centimetri cubici di acqua, si scalda all'ebollizione e dopo riposo si decanta il liquido in altro tubo ove dopo l'aggiunta di poche goccie di acido cloridrico puro si lascia cadere un granello di zinco. Trascorsi una ventina di minuti durante i quali in seno al liquido si è svolto dell'idrogeno si torna a decantare in altro tubo il liquido, si addiziona qualche goccia di soluzione diluita di nitrito sodico o potassico e da cinque a sei goccie di soluzione di cloridrato di α-naftilammina, nel caso della presenza della saccarina si avrà tosto o dopo alcuni minuti una colorazione cremisi che si produce anco dopo alcune ore se si tratta di piccolissime quantità di saccarina.

Al residuo del terzo tubo si aggiunge qualche goccia di acido solforico purissimo e un cristallino di permanganato potassico, si scalda lievemente per iniziare l'ossidazione si toglie l'eccesso di permanganato con soluzione d'ac. ossalico o d'anidride solforosa. Al liquido così ottenuto diluito con pochi centimetri cubici di acqua distillata e addizionato con poche goccie di soluzione di cloridrato di difenilammina si fa pervenire a mezzo di pipetta che va fino al fondo del tubo dell'acido solforico purissimo e in modo di non mescolare i liquidi. Nel caso nella presenza della saccarina si avrà sempre la reazione dei nitrati manifestantesi con un'anello azzurro nello strato di contatto tra l'acido solforico e il liquido acquoso.

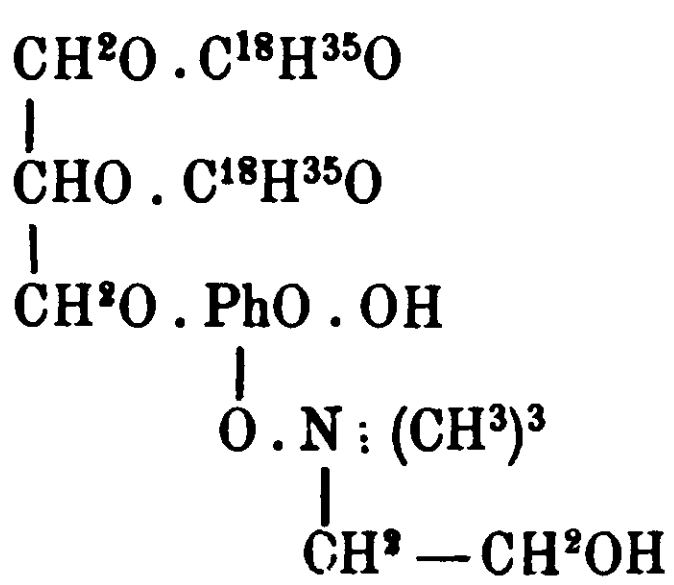
Palermo, Laboratorio della R. Stazione Chimico Agraria, Giugno 1901.

Attività ottica della lecitina;

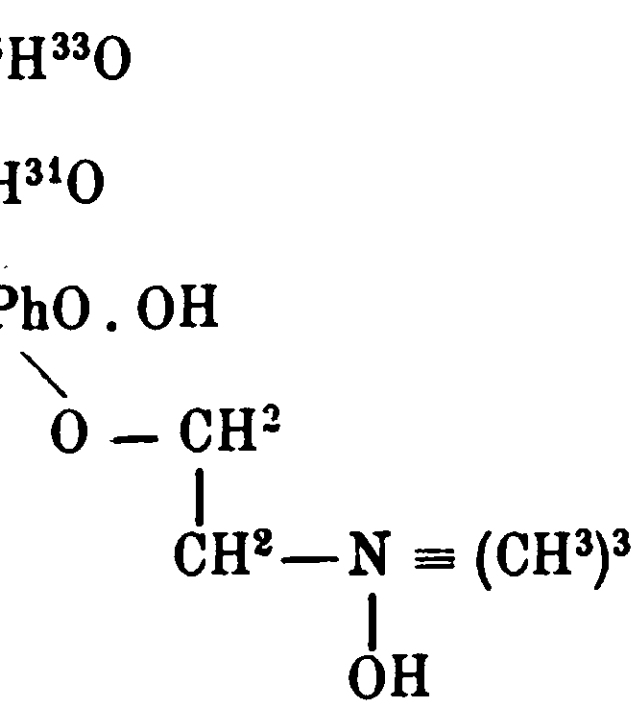
nota di C. ULPIANI.

(*Giunta il 18 aprile 1901*)

La costituzione della lecitina non è ancora dilucidata in tutti i suoi punti. Se fu possibile per un composto a peso molecolare così elevato, malgrado le difficoltà della preparazione e della purificazione, giungere fin dal 1869 alla formola di struttura, si deve alla facilità con cui la lecitina, così ricca di legami eterei si decompone in costituenti di facile identificazione come l'acido glicero-fosforico, gli acidi grassi e la colina, per cui, attaccando come nei grassi naturali i radicali degli acidi grassi agli idrossili liberi della glicerina, non rimase di controverso che la maniera di aggrupparsi della colina all'acido fosforico e da Diakonow [1] e da Strecker [2], primi investigatori della costituzione della lecitina, furono appunto emesse due formolo che, prescindendo da alcune divergenze sulla natura degli acidi grassi, non differivano che per la maniera di legarsi della colina all'acido fosfo-glicerico. Diakonow ammise il legame salino, Strecker quello etereo:



(Formola di Diakonow)



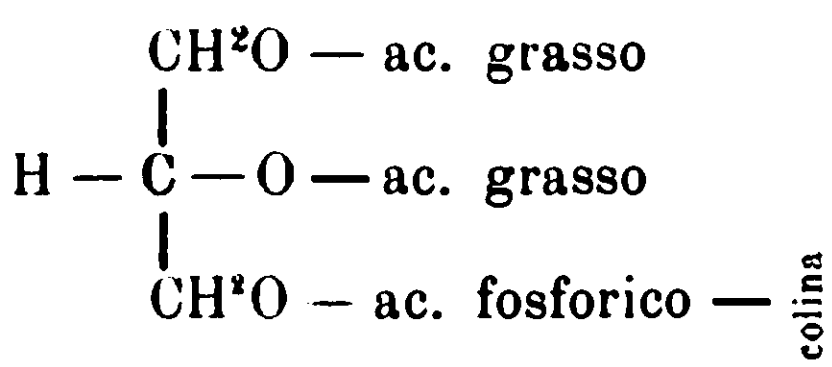
(Formola di Strecker)

La sintesi del distearil-glicero-fosfato di colina, fatta da Hundeshagen [3] nel 1883, dimostrò falsa la formola di Diakonow, in

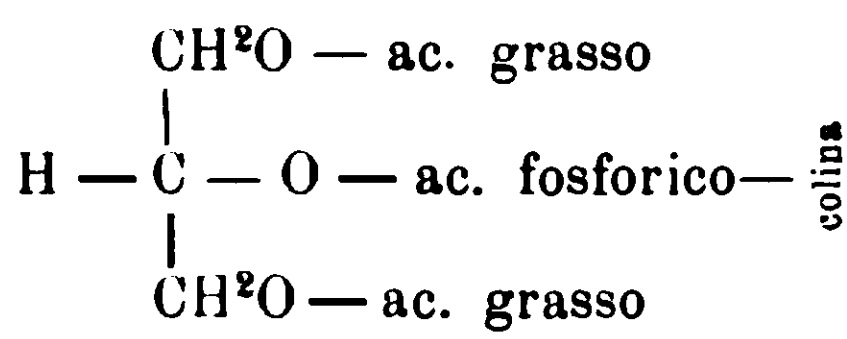
(1) Diakonow, Centr. med. Wiss. 1868, p. 2, 97, 434.
(2) Strecker, Ann. Liebig, 148, p. 77.
(3) Hundeshagen, Journ. für prakt. Chemie 28, pag. 219.

quanto questo sale sintetico preparato sul tracciato di Diakonow dava un cloroplatinato affatto insolubile in etere, mentre il cloroplatinato della lecitina naturale è facilmente solubile in questo solvente.

Rimaneva così per " esclusione „ dimostrata vera la formola di Strecker, che veniva accettata senza discussione in tutti i trattati, benchè nello stesso lavoro di Hundeshangen, si accennasse alla possibilità dell'esistenza di due isomeri acidi glicero-fosforici e rispettivamente di due distearine una a tipo simmetrico l'altra a tipo asimmetrico e rimanesse quindi aperta la questione: se la lecitina naturale appartenesse al tipo asimmetrico assegnatole da Strecker, in cui l'etere fosforico della colina si attacca ad un carbonio terminale della glicerina, oppure al tipo simmetrico:



Tipo asimmetrico



Tipo simmetrico

A risolvere questa questione sono state dirette le seguenti ricerche. A me è sembrato che la ricerca del potere rotatorio della lecitina, fin'oggi non tentata, dovesse essere risolutiva in questa questione di costituzione, e che, solo dalla constatazione della sua attività ottica, potesse trovare dimostrazione la formola asimmetrica adottata generalmente a meno che la lecitina non costituisca l'unica eccezione alla legge di Pasteur secondo la quale ogni prodotto del metabolismo cellulare che abbia un carbonio asimmetrico deve esistere nella cellula allo stato di enantiomorfo.

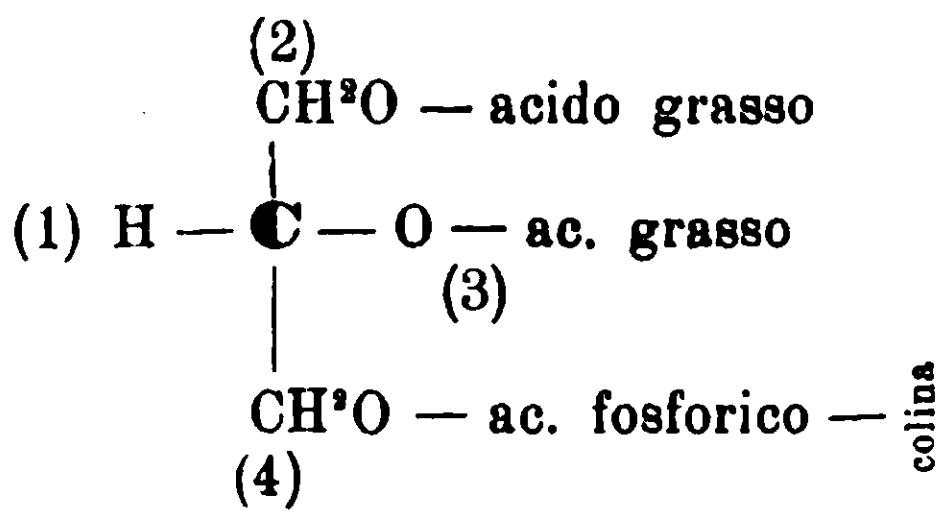
Veramente la questione, anche dal punto di vista chimico è complessa. Fino al 1895, prima cioè dei lavori di Walden [1] che riuscì a preparare l'acido cloro-succinico attivo dall'ordinario acido levo-malico, e l'acido α-cloro-propionico attivo dal l-lattico ecc., si dubitava per fino, se la sostituzione d'un alogeno ad un ossidrile in una molecola asimmetrica implicasse necessariamente la di-

[1] Walden, Ber. 28, p. 1296.

struzione della attività ottica, o, in senso più generale, se per la produzione del potere rotatorio bastasse semplicemente che i quattro radicali legati al carbonio fossero comunque differenti o non piuttosto, entrassero in giuoco altri fattori quali sopratutto la natura di questi radicali.

Hantzsch [1], nel suo trattato poneva appunto in questi termini la questione e la diceva non risoluta: Easterfield [2] negava che, radicali negativi come il cloro ed il bromo potessero dare asimmetria, ed anche E. Fischer [3] notava che nei derivati alogenici non era ancora stato osservato potere rotatorio.

In ordine a queste idee, per la generalizzazione della teoria del carbonio asimmetrico, va discusso il caso della lecitina. Può dirsi " a priori " che la molecola della lecitina contenga un atomo di carbonio asimmetrico ?

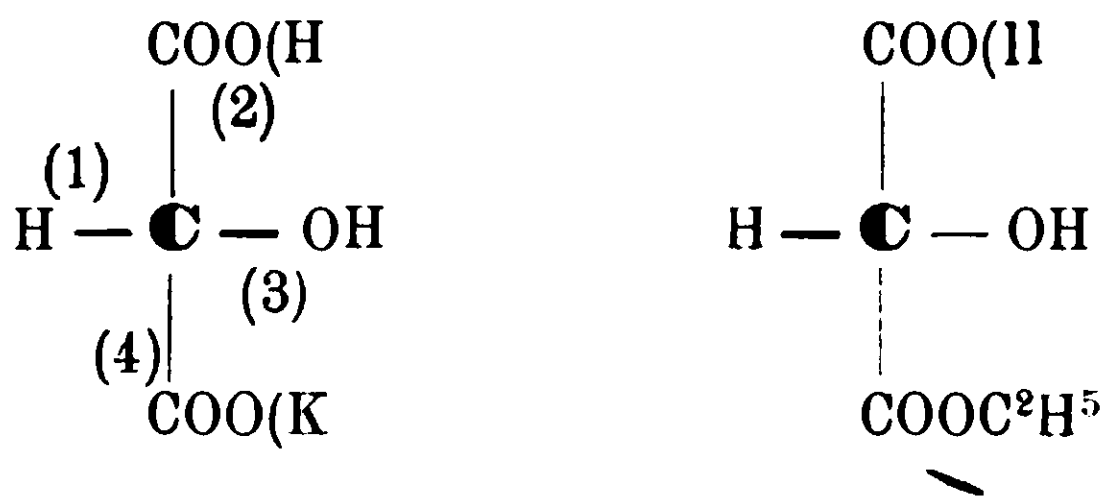


I gruppi 2 e 4 sono gruppi alcoolici uguali che solo differiscono per la natura dell' acido che sostituisce l' idrogeno dell' ossidrile. Tale differenza di sostituente in 2 gruppi uguali basta a determinare asimmetria ? Nessun caso di eteri composti misti o di sali misti è stato finora a mia conoscenza studiato sotto questo punto di vista. La legge di Oudemann [4] secondo cui il potere rotatorio delle basi attive in soluzione acquosa diluita non viene influenzato dalla natura dell'acido, cui la base è legata, è stata recentemente da Walden [5] messa su basi sperimentali in stretto rapporto colla teoria della dissociazione elettrolitica.

La proprietà essenzialmente costitutiva del potere rotatorio di-

(1) Hantzsch, Grundriss der Stereochemie, pag. 16.
(2) Easterfield, Journal of Chemical Soc.
(3) E. Fischer, Ber. 24, pag. 2687.
(4) Ondermann, Liebig, ann. 197, pag, 66.
(5) Walden, Zeitschr. für Phys. Ch. 15, p. 196.

venta negli elettroliti (basi, sali, acidi) poco a poco additiva, mano a mano che col crescere della diluizione va parallellamente crescendo la dissociazione ionica e nel caso di un elettrolita binario con due ioni attivi (sale di morfina dell'acido bromo-camfo-solfonico (Walden) diventa uguale alla somma algebrica delle rotazioni molecolari dell'anione e del catione. Quindi paragonando, per prendere il caso più semplice, il sale potassico e l'etere monoetilico dell'acido tartronico,



si è facile prevedere che il sale non avrà mai, in soluzione diluita petere rotatorio malgrado la differenza dei 4 gruppi legati al carbonio centrale, perchè la dissociazione dell'H e del K renderà uguali i gruppi 2 e 4; non è altrettanto facile prevedere, per il caso dell'etere in cui il gruppo $C.OOC^2H^5$ non si dissocia e quindi resta differente dal gruppo COO, se il carbonio centrale si comporterà come carbonio asimmetrico. La lecitina, aggruppamento etereo, asimmetrico, non elettrolita rientra in quest'ultimo caso, e, poichè, ripeto, a mia conoscenza, questa questione non è mai stata posta nè teoricamente nè sperimentalmente, non è possibile a priori, prevedere il suo comportamento alla luce polarizzata.

Dirò subito che le ricerche seguenti hanno dimostrato che la lecitina naturale è otticamente attiva.

Se si fosse dimostrata inattiva sarebbero rimaste indecise tutte le questioni sollevate in questa introduzione, ossia:

— se la lecitina ha l'acido fosforico attaccato al carbonio centrale della glicerina o al terminale;

— se la lecitina pur possedendo un carbonio asimmetrico esista nella cellula allo stato racemica o si racemizzi nelle manipolazioni della preparazione;

— se negli eteri asimmetrici del tipo della lecitina siano realizzate le condizioni per deviare il piano della luce polarizzata.

Il risultato positivo della ricerca assegna alla lecitina la formola asimmetrica e dimostra, che, mentre essa da una parte non si sottrae alla legge generale dell'Enantiomorfismo della materia vivente, dall'altra contribuisce all'allargamento della teoria del carbonio asimmetrico quale primo esempio di un etere composto misto dotato di potere rotatorio.

Preparazione del composto di lecitina e cloruro di cadmio.

Il materiale da me scelto per la preparazione della lecitina fu il giallo d'uovo. Seguendo il metodo di Strecker la lecitina venne isolata sotto forma di composto doppio di lecitina e cloruro di cadmio eliminando soltanto la distillazione, a cui Strecker sottopone il liquido alcoolico etereo, adoperato per l'estrazione, per allontanare l' etere. Invero tutti coloro che si sono occupati della lecitina non hanno tenuto conto del calore quale causa di racemizzazione. Diakonow e Hoppe-Seyler (1) estraggono la lecitina dal giallo d'uovo con alcool a 50° e 60° e svaporano a caldo la soluzione ottenuta. Strecker estrae con alcool ed etere e distilla quest'ultimo. Gilson (2) estrae con alcool e svapora a 50° e 60°. Schultze (3) estrae con alcool a 60° ed infine recentemente Bergell (4) tratta addirittura il giallo d' uovo con alcool all' ebollizione. Per eliminare ogni causa possibile di racemizzazione io ho evitato ogni riscaldamento nella preparazione della lecitina e come si vedrà in seguito l'esperienza ha pienamente confermato il mio modo di vedere dimostrando, che la lecitina rapidamente si racemizza sotto l'influenza del calore.

Venti tuorli d' uova erano in un separatore agitati con mezzo litro di alcool ed etere mescolati in proporzione del 75 % di alcool e del 25 % di etere. L'estrazione durava due ore. Dopo filtrazione la massa era di nuovo trattata con un altro mezzo litro di alcool ed etere nelle medesime proporzioni. Dopo altre due ore si filtrava, si succhiava la massa residua alla pompa e si mescolavano

(1) Hoppe-Seyler, Zeitschr-für Phys-Ch. 1, pag. 347.
(2) Gilson, Zeitschr-für Phys-Ch. 12, pag. 585.
(3) Schultze e Liklernik, Ber. 24, pag. 71.
(4) Peter Bergell, Ber. 33, pag. 2584.

insieme i liquidi ottenuti. Per allontanare la massima parte dell'etere si faceva gorgogliare per circa un'ora una rapida corrente d'aria attraverso al liquido, ottenendo così la separazione di una massa oleosa che in discreta quantità si depositava in fondo. Sul liquido filtrato si versava poco a poco una soluzione satura a freddo di cloruro di cadmio in alcool a 95°. Le prime gocce di questa soluzione determinano un intorbidamento che scompare per agitazione: seguitando ad aggiungerne l' intorbidamento aumenta, diventa persistente e per agitazione si determina un precipitato che si raccoglie in fiocchi voluminosi nel fondo del recipiente. Questo precipitato filtrato dalle acque madri viene sospeso e lavato ripetutamente prima con alcool e poi con etere per liberarlo completamente dal cloruro di cadmio dai grassi e dalla colesterina.

Il composto di lecitina e cloruro di cadmio così ottenuto si presenta sottoforma di una massa perfettamente bianca che al microscopio risulta formata da sferule molto rifrangenti. Dopo essiccamento completo nel vuoto il composto si presenta come una massa compatta, dura e traslucida come la cera che si lascia facilmente ridurre nel mortaio in polvere fine e perfettamente bianca. Il rendimento oscilla fra gr. 0,50-0,60 per uovo. Un ulteriore estrazione della massa dei gialli d'uovo non produce un sensibile aumento di rendimento.

Il composto di lecitina e cloruro di cadmio fonde a 199°-220°. È solubile incompletamente negli ordinari solventi, dà soluzioni torbide cogli acidi diluiti, si scioglie abbastanza bene in una mescolanza di glicerina ed alcool, è perfettamente solubile (circa il 7 %) in condizioni, che in seguito saranno dettagliatamente esposte, in una mescolanza di solfuro di carbonio ed alcool o di solfuro di carbonio ed etere.

Attività ottica della Lecitina.

Da questo composto di lecitina e cloruro di cadmio, preparato secondo Strecker e che le analisi dimostrano identico a quello di Strecker io ho tentato di ottenere la lecitina per farne l' esame polarimetrico.

Il primo mezzo tentato fu quello usato da Strecker ossia la demolizione con drogeno solforato del composto doppio di cadmio e lecitina ridotto in polvere e sospeso in alcool.

I risultati non mi sembrarono soddisfacenti: prima di tutto la decomposizione non è totale poichè si formano dei gruppi collosi che non si sciolgono e non reagiscono quindi con l'idrogeno solforato; si ha anche produzione di un puzzo disgustosissimo che non scompare neanche portando a secco. Inoltre sembra che l'idrogeno solforato eserciti in queste condizioni un'azione saponificante e produca la decomposizione di buona parte della lecitina libera. In una esperienza in questo senso si ebbero perdite molto forti: da 9 gr. di composto dopo demolizione con idrogeno solforato ed eliminazione di questo non si riottennero più che due grammi del composto primitivo. In ogni modo anche con questo metodo si ottengono soluzioni limpide che dànno al polarimetro deviazzoni destrogire e che svaporate nel vuoto lasciano un residuo colloso giallastro che però non sono riuscito ad ottenere secco e pesabile.

Provai allora altri metodi. Ottenni buoni risultati trattando il composto di cadmio e lecitina in sospensione alcoolica con idrato di piombo a freddo per tre ore circa.

Si ottiene così una soluzione ben limpida, destrogira, esente di cadmio ma che contiene però sempre tracce di cloro. La presenza della lecitina in questa soluzione è provata perchè dà il composto con cloruro di cadmio. Migliori risultati si hanno sostituendo all'idrato di piombo l'ossido d'argento. La soluzione di lecitina che si ottiene è ben limpida, esente di cadmio e di cloro, dà deviazione destrogira e svaporata nel vuoto lascia la lecitina sottoforma di cera bianca solubilissima nell'alcool ma che non sono mai riuscito ad ottenere secca e pesabile. L'idrato di piombo e l'ossido d'argento debbouo determinare una considerevole decomposizione parziale delle soluzioni di lecitina perchè da queste si riottiene una quantità del composto col cloruro di cadmio molto inferiore all'originaria.

Tentai di ottenere la lecitina non alterata da queste soluzioni per cristallizzazione usando il raffreddamento a bassissima temperatura. In diverse prove fatte su soluzioni di lecitina molto concentrate usando l'acido carbonico solido e l'aria liquida ho ottenuto sempre formazione di fiocchi bianchi voluminosi di lecitina, che restano in sospensione nel liquido. Però, quando si cerca di filtrare, questi fiocchi si depositano sulle pareti del filtro impedendo la filtrazione anche se aiutata da forte aspirazione. Siccome

poi i fiocchi di lecitina si sciolgono con grande rapidità col crescere della temperatura non sono riuscito che a raccoglierne quantità trascurabili.

Quantunque non abbia potuto ottenere la lecitina allo stato pesabile in modo da fare determinazione di potere rotatorio specifico per la lecitina pura, basta il fatto di aver ottenuto da tutte le soluzioni di lecitina deviazioni destrogire per togliere ogni dubbio sulla sua attività ottica. Mi rivolsi allora a studiare il potere rotatorio del composto cadmico e le ricerche furono coronate da successo perchè dopo lunghe prove riuscii finalmente a trovare pel composto cadmico un solvente adatto.

Se si mette in un separatore del solfuro di carbonio e poi poco a poco si aggiunge alcool, agitando, si ha un intorbidamento e si separano due strati torbidi. Si continua ad aggiungere alcool a poco a poco finchè i due strati si separano presto e perfettamente limpidi. Lo strato superiore scioglie poco il composto cadmico e la soluzione s' intorbida facilmente, lo strato inferiore lo scioglie presto e bene fino a concentrazioni di circa il 7 $^0/_0$; la soluzione è limpida non si intorbida, filtra bene, e svaporata lascia depositare il composto cadmico col medesimo punto di fusione.

Le determinazioni polarimetriche furono fatte con questo solvente pesando un palloncino da 25 cm.^{3} vuoto e poi con la sostanza, quindi aggiungendo il liquido agitando e portando a volume. La soluzione limpida veniva filtrata rapidamente nel tubo del polarimetro.

Sostanza (in 25 cm.^{3})	Deviazione ottenuta	Temperatura
gr. 0, 2492	+ 0^0, 15′	24^0
„ 0, 4984	+ 0^0, 30′	26^0
„ 0, 7556	+ 0^0, 45′	24^0
„ 0, 9978	+ 0^0, 48′	26^0
„ 1, 5006	+ 0^0, 59′	24^0

Il potere rotatorio specifico per le prime tre determinazioni è:

1ª $[\alpha]_D^{24^0}$ (c = 0, 9968 = 11, 41

2ª $[\alpha]_D^{26}$ (c = 1, 9936 = 11, 41

3ª $[\alpha]_D^{24}$ (c = 3, 0224 = 11, 29

Col crescere della concentrazione il potere rotatorio specifico diminuisce. Mi riserbo in un' altra serie di esperienze di stabilire con esattezza il rapporto che passa fra la concentrazione delle soluzioni ed il potere rotatorio specifico.

Prima di passare alla descrizione dei metodi analitici seguiti per dimostrare che la sostanza portata al polarimetro era effettivamente il composto doppio di lecitina e cloruro di cadmio accennerò ad una esperienza instituita per dimostrare l'azione racemizzante del calore sulla soluzione di lecitina.

A tale scopo svaporate nel vuoto le soluzioni di composto cadmico portate al polarimetro ottenni gr. 3,5 di composto indubbiamente attivo e lo trattai con ossido d' Argento. La soluzione di lecitina ottenuta era attiva e deviava di $+ 1^{\circ},3'$ T23^{0}. Raccolta con ogni cura la soluzione portata al polarimetro fu svaporata a 50^{0}-60^{0}. La massa collosa di lecitina ottenuta fu portata al polarimetro sciolta in alcool. Essa era attiva ma dava una deviazione di $+ 0,32^{0}$ t. 23^{0} molto minore dunque della prima.

Raccolta ancora con ogni cura questa soluzione fu tenuta a ricadere per quattro ore e portata al polarimetro. Essa era inattiva.

Raccolto finalmente il liquido e trattato con cloruro di cadmio si ebbe abbondante precipitato che diminuì sensibilmente nei lavaggi con alcool ed etere. Il residuo insolubile che era di gr. 0,7 era composto di cadmio puro e fondeva a 199-200^{0} come il primitivo composto attivo.

Dai risultati di questa esperienza credo poter affermare che la lecitina libera in soluzione, per prolungata azione del calore si decompone in parte e la parte non decomposta perde la sua attività ottica. E mi sembra così spiegabile como ai chimici che prima di me ebbero ad occuparsi della lecitina sia sfuggita la sua attività ottica.

Analisi del composto di lecitina e cloruro di cadmio.

Ecco i risultati delle analisi eseguite sul medesimo campione di sostanza, che è servito per le determinazioni polarimetriche:

Gr. 0,5530 di sostanza, bruciati con ossido di Cu, cronato di Pb, spirale di Cu ridotto, spirale di Ag dettero gr. 1,0182 di CO^2 e gr. 0,4072 di H^2O $= C\ \% = 50,21$

$11\ \text{„} = 8,18$

Gr. 0,4698 di sostanza nelle stesse condizioni dettero gr. 8610 di CO^2 e gr. 0,3476 di H^2O = C % = 49,97
H „ = 8,22

Gr. 0,4579 di sostanza nelle stesse condizioni dettero gr. 0,8446 di CO^2 e gr. 0,3490 di H^2O = C % = 50,29
H „ = 8,46

Gr. 1,4000 di sostanza bruciati con ossido di Cu e spirale di Cu ridotta dettero cmc. 18 di Az alla temperatura di 21° e alla pressione di 767 mm. = Az % = 1,39

Gr. 0,7376 di sostanza bruciati nelle stesse condizioni dettero cmc. 9,4 di Az alla temperatura di 24° e alla press. di 765 mm. = Az % = 1,35

Gr. 0,7890 di sostanza bruciati in tubo chiuso con HNO^3 in presenza di $AgNO^3$ dettero gr. 0,2840 di AgCl = Cl % = 8,89

Gr. 1,1416 bruciati in tubo chiuso con HNO^3, precipitati con molibdato ammonico e dosati come pirofosfato di magnesio dettero gr. 0,1268 di $Mg^2Ph^2O^7$ = Ph % = 3,09

Gr. 1,0232 bruciati in tubo chiuso con HNO^3, precipitato il Cd come solfuro e dosato come ossido dettero gr. 0,1668 di CdO = Cd % = 14,26

Gr. 0,8560 bruciati in tubo chiuso con HNO^3, dettero con H^2S gr. 0,1498 di solfuro di Cadmio = Cd % = 13,59

Riassumo i risultati nel seguente specchietto e pongo al lato i numeri trovati da Strucker:

	% trovati			media	% trovati da Strecker		
					1° Campione		2° Campione
C	50,21	49,97	50,29	50,15	50,75	50,85	
H	8,18	8,22	8,46	8,28	8,38	8,44	
Az	1,39	1,35		1,37			
Ph	3,09			3,09			
Cl	8,89			8,89	9,03	9,11	
Cd	14,26	13,59		13,92	13,07	13,14	15,20

Il confronto fra i numeri da me trovati e quelli di Strecker dimostra, che la sostanza da me portata al polarimetro è presso a poco identica a quella di Strecker. Invero identico è stato il materiale e il metodo di preparazione: solo io ho evitato con cura ogni riscaldamento.

Nel calcolo delle analisi io ho trovato le stesse difficoltà che si sono presentate a Strecker; il rapporto fra cloro e cadmio è quello dei loro equivalenti, ma fra lecitina e cloruro di cadmio non vi è il rapporto 1 molecola ad 1 molecola e tanto meno quello di 1 a 2 molecole. Strecker gira la difficoltà sottraendo dal cento totale i numeri che si riferiscono al Cl e al Cd (21,4 %) e calcolando sul resto la composizione della lecitina. Io invece trovo, che, se si calcolano 3 molecole di lecitina per 4 molecole di $CdCl^2$, tanto il Cl, che il Cd hanno un'espressione ponderale soddisfacente nella molecola del composto di lecitina e $CdCl^2$.

	Calcolati			Trovati
	per 3 dipalmito-lecitina + 4 $CdCl^2$	per 3 distearo-lecitina + 4 $CdCl^2$	per 3 dioleo-lecitina + 4 $CdCl^2$	(Media)
C	48,21	50,21	50,40	50,15
H	8,23	8,55	8,21	8,28
N	1,41	1,33	1,34	1,37
Ph	3,11	2,94	2,95	3,09
Cl	9,49	8,99	9,02	8,89
Cd	15,05	14,25	14,30	13,92

Come risulta dalla precedente tabella i dati analitici ottenuti concordano ugualmente bene coi calcolati di una lecitina contenente due molecole di acido stearico come con quelli di una lecitina che contenga due molecole di acidooleico. Data la piccola differenza nel peso molecolare fra l'acido stearico e l'acido oleico era necessario isolare l' acido grasso contenuto nella lecitina per poterlo riconoscere.

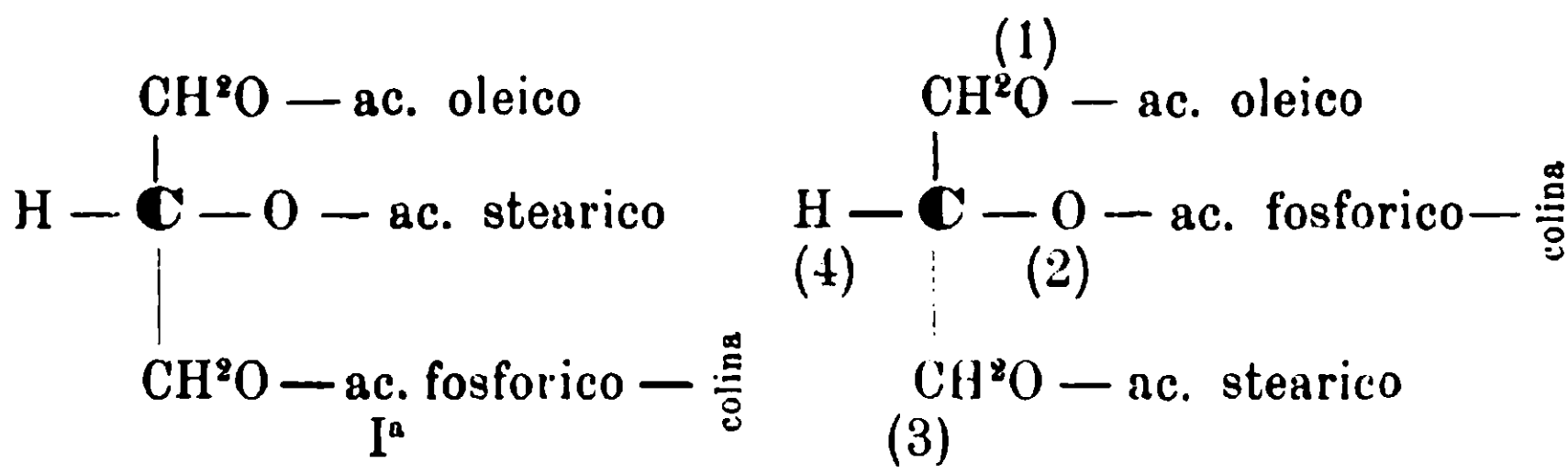
A tale scopo saponificando il composto di lecitina e cloruro di cadmio con barite e demolendo il sapone con acido cloridrico si ebbe la separazione della massa degli acidi grassi alla superficie del liquido. Tale massa ben lavata ed asciutta fondeva a 43°. Fatto il sale di piombo e trattato questo sale con etere ebbi una frazione che si sciolse in questo solvente e che riconobbi per oleato di piombo. La frazione insolubile in etere fu demolita con acido cloridrico e allo scopo di allontanare le ultime traccio di acido oleico, che potevano essere rimaste, sottoposi l'acido grasso ottenuto a forte pressione fra carta da filro. Rimase una massa grassa molto più consistente della primitiva, che, ricristallizzata parecchie volte dall'alcool, dopo ebollizione con carbone animale fondeva a 60-63°, punto di fusione abbastanza vicino a quello dell' acido stearico che fonde a 69°.

Da questa esperienza risulta, che, o nel composto di leticina e cloruro di cadmio ottenuto col metodo di Strecker esiste una le-

citina che contiene nella molecola il residuo dell'acido stearico e il residuo dell'acido oleico, o il suddetto composto è una mescolanza sopratutto di dioleo e di distearo-lecitina. Nè i dati analitici, nè il riconoscimento dell'acido grasso risolvono la questione.

D'altra parte questa questione è intimamente connessa con la discussione della costituzione della lecitina.

Se si ammette infatti la prima ipotesi possono darsi per la oleo-stearo-lecitina due formole di struttura:



Entrambe le formole posseggono un atomo di carbonio assimmetrico e quindi la constatata attività ottica del composto di cadmio non potrebbe più rigorosamente essere invocata per stabilire la posizione terminale dell'acido fosforico nella molecola della oleo-stearo-lecitina, per quanto però la tenue differenza di peso (283:285) fra i due radicali 1 e 3 della formula II non potrebbe determinare una deviazione del piano della luce polarizzata così marcata, quale si osserva per il composto di cadmio, per cui anche nel caso della oleo-stearo-lecitina attiva la formola II sarebbe per le leggi di Guy estramamente improbabile.

Del resto io ritengo vera la seconda ipotesi ed attualmente ho in corso delle ricerche, con cui spero di dimostrare, che il composto di lecitina e cloruro di cadmio è una mescolanza di diverse lecitine, che nella loro molecola contengono due radicali di acidi grassi uguali.

Intanto fo notare:

1.° Strecker [1] riconosce che il suo composto non è un individuo chimico determinato, ma *una mescolanza di corpi diversi sebbene simile.*

2.° Diakonow ottiene dal giallo d'novo una distearil-lecitina,

[1] Strecker, Ann. Liebig, 148, pag. 77.

la quale per demolizione dà solamente acido stearico. Io non ho potuto avere la memoria originale di Diakonow per poter ripetere la preparazione di questa distearo-lecitina, per cui mi limito a riferire la notizia sulla fede di Strecker.

3.° P. Bergell [1] in una nota pubblicata l'anno scorso sulla preparazione della lecitina fa accenno ad una lecitina che demolita dà acido oleico e soltanto tracce di acidi grassi solidi.

Ho ripetuto la preparazione secondo il metodo di Bergell solamente invece di estrarre con alcool all'ebollizione ho tenuto la massa dei gialli d'uovo per 24 ore nell'alcool alla temperatura ordinaria. Il precipitato ottenuto col cloruro di cadmio, filtrato e seccato, è stato estratto con etere, dal quale solvente appunto, secondo Bergell, per evaporazione si ottiene questa lecitina a solo acido oleico.

Essa si presenta molto colorata e in questo stato è stata analizzata e demolita da Bergell. Per ottenerla pura mi sono servito dell'alcool che la scioglie a caldo e la lascia depositare per raffreddamento perfettamente bianca e in granuli che al microscopio appaiono quali ammassi di aghi trasparenti aggruppati in rosette. La sostanza fonde a 199-200°.

Gr. 1,0904 di sostanza dettero cmc. 13,6 di N alla temperatura di 14° e alla pressione di 764 mm.

Calcolato per 3 dioleo-lecitina + 4 $CdCl^2$	= N % 1,34
Trovato	= N „ 1,47

Gr. 1,4056 di sostanza sciolti in 25 cmc. di una mescolanza di solfuro di Carbonio ed etere dettero al polarimetro una deviazione di + 0°,98 (t = 18°, l = 2,2).

Il resto della sostanza, sciolto in cloroformio, fu precipitato frazionatamente con acetone. L'ultima frazione fu saponificata col solito metodo e sulla massa degli acidi grassi fu fatto l'indice di iodio col metodo di Hübl. Gr. 0,1142 di acidi grassi assorbirono gr. 0,09396 di iodio corrispondenti a gr. 0,1045 di acido oleico, quindi la massa degli acidi grassi derivati da questa frazione contiene il 91,5 % di acido oleico, ossia è costituita quasi esclusivamente da questo acido.

[1] Poter Bergell, Bor. 33, pag. 2584.

La massa principale del composto di cloruro di cadmio non si scioglie nell'etere; invece tenuta in un pallone a bagno maria a ricadere nell'alcool vi si scioglie in gran parte. L'alcool, filtrato caldo, lascia depositare un'altra frazione di composto di cloruro di cadmio perfettamente bianca e cristallina. Nel pallone rimane indietro una terza frazione che non si scioglie nell'alcool e che è invece totalmente solubile nel solfuro di carbonio, da cui per evaporazione si riottiene subito come una massa dura e polverizzabile.

Questa differenza di comportamento di fronte all'etere, all'alcool e al solfuro di carbonio parla in favore dell'esistenza di parecchie lecitine e spiega forse come per sciogliere il composto di cloruro di cadmio in una soluzione limpida da potersi parlare al polarimetro dovessi ricorrere a una mescolanza d'alcool e solfuro di carbonio.

Spero, con l'aiuto specialmente delle cristallizzazioni dall'alcool, di poter presto riuscire all'isolamento di qualche lecitina.

Ricerca e riconoscimento dell'acido citrico nei vini; nota del Dott. MATTEO SPICA.

I vini delle regioni meridionali della nostra penisola non di rado, per difetto di acidità dovuto spesso alla troppa maturazione dell'uva all'atto della vendemmia, si presentano con sapore piatto e sciocco e riescono di poca conservabilità; ad evitare questo inconveniente gli enologi a tempo debito pensano di rialzare l'acidità dei mosti o correggono i vini aggiungendovi acido tartarico, come quello che naturalmente si riscontra nell'uva. L'aggiunta dell'acido tartarico al vino si fa, oltre che allo scopo anzidetto, anco per ripristinare quel tanto d'acido che nei vini affetti dall'incerconimento viene distrutto, o per ravvivare il sapore di quelli annacquati.

Negli ultimi anni varii cultori d'enologia si sono occupati della correzione dei mosti e vini poco acidi, e il compianto Fonseca non poco contributo apportò a questa pratica con esperienze accuratamente dirette tendenti a studiare le modificazioni che il vino subiva per l'aggiunta di limitata quantità di acido.

I risultati delle esperienze del Fonseca furono può dirsi complete e con esse venne a dimostrare come in generale l'abito di

un vino migliora con l'acidificazione a mezzo dell'acido tartarico o del citrico, ed inoltre come fra i due acidi il citrico si presta meglio 1° perchè resta sciolto integralmente nella massa del vino e non precipita alcuna parte in forma di citrato; 2° perchè l'acido citrico ha una equivalenza acida superiore all'acido tartarico; difatti secondo il calcolo, un grammo di acido citrico corrisponde a gr. 1, 171 di acido tartarico. Dal lato economico poi l'elevazione di un grado d'acidità per ettolitro con acido citrico veniva a costare L. 0,07 in più che non l'acido tartarico, e ciò appunto calcolando, com'era nell'epoca dei lavori di Fonseca, il costo di un chilogramma d'acido tartarico L. 3,50 e L. 5 quello di un chilogramma d'acido citrico. Oggi però che il costo dell'acido citrico, se non inferiore, è alla pari del tartarico l'uso di esso in enologia, oltre a produrre i benefici effetti dei quali è stata fatta menzione, costituisce una economia.

L'aggiunta dell'acido citrico nei vini però viene da alcuni considerata come una sofisticazione che alle volte riesce dannoso al vino stesso per il sapore amaro che gli impartisce formandosi, secondo il dottor Bizzarri, dell'etere citrico; sotto questo punto di vista perciò si rende interessante la ricerca dell'acido citrico nei vini del commercio.

L'esistenza dell'acido citrico nei vini naturali è stata affermata dal Carpenè il quale lo ha riscontrato in piccole quantità in alcuni di essi, altri la negano in modo assoluto; da canto mio non oso nè affermare, nè negare l'esistenza di esso nei vini finchè un largo lavoro analitico, esteso in questo senso su vini di tutte le regioni, non abbia fatto conoscere la verità; solo posso affermare che nella ricerca da me praticata in molti vini genuini di Sicilia, sia con il metodo descritto nello Zeitschrift von Fresenius t. XXI, p. 62, e meglio ancora con quello più semplice che qui appresso espongo, non mi fu mai dato potere riscontrare l'acido citrico.

Non è da escludersi pertanto che, pur non esistendo naturalmente l'acido citrico nel succo d'uva, possa ingenerarsi nel vino in piccole quantità per la casuale presenza in esso dei fermenti di Welmer (Citromyces pfefferianus e Citromyces glaber) che si riscontrano anco nell'aria e che trasformano il glucosio in acido citrico.

La ricerca dell'acido citrico in un liquido complesso com'è il

vino non riesce così facile come quando trovasi in soluzione nell'acqua nel qual caso si può riconoscere, ed anco dosare, facendone il sale di calcio, d'argento, di piombo, al suo comportamento con l'acido solforico ecc. Ma nel vino la presenza delle sostanze estrattive, oltre a quella dell'acido tartarico, rende il riconoscimento e dosaggio dell'acido citrico di non poca difficoltà.

Il metodo d'analisi descritto dallo Zeitschrift von Fresenius per determinare la quantità di acido citrico contenuto in un vino dice di ridurre a 7 centimetri cubici, a mezzo dell'evaporazione a b. m.; cc. 100 di vino e l'estratto si tratta con cc. 30 di alcool a 80 $^0/_0$, si filtra e il filtrato che contiene gli acidi organici presenti si porta quasi a neutralizzazione con acqua di calce e si filtra, in questo modo si eliminano la maggior parte di acidi meno il citrico e piccole quantità di acido malico e tartrico. Al liquido filtrato si aggiunge cc. 1 di soluzione satura a freddo di acetato di piombo, si agita e si lascia riposare; in questo modo gli acidi citrico, il poco tartarico e malico, presenti si depositano allo stato di sale di piombo.

Raccolto il precipitato e sospendendolo in acqua in una boccia a smeriglio si decompone con acqua solfurea, dopo un giorno di digestione, durante il qual tempo la massa viene agitata, si filtra, il solfuro di piombo rimane sul filtro e il filtrato ridotto a piccolo volume con l'evaporazione, si alcanilizza con latte di calce, così si precipita s'era presente l'acido fosforico e il filtrato acidificato con acido acetico si lascia in riposo con che precipita il tartato di calcio. Filtrando ancora il liquido si concentra a piccolo volume per scacciare l'acido acetico, il residuo ripreso con acqua viene altra volta evaporato fino a cristallizzazione del citrato di calcio. Questo procedimento, oltre alle molte cause d'errore alle quali va soggetto quando si tratta in ispecie di dover trovare e dosare piccole quantità di acido citrico, sarebbe di difficile attuazione per il tempo che richiede e non è forse da preferirsi in pratica neanco per la costatazione qualitativa.

La mancanza quindi di un metodo d'analisi che avesse potuto semplificare le manipolazioni sucennate e permesso nello stesso tempo di vedere con una certa sollecitudine se un vino contiene acido citrico, m'indusse a cercarne uno che avesse sodisfatto al bisogno e pertanto: fiducioso di apportare un modesto contributo a questa ricerca espongo le mie esperienze.

È noto che l'acido citrico scaldato a b. m. con acido solforico concentrato si scinde in questo senso:

$$\begin{array}{l} CH_2.COOH \\ | \\ C(OH).COOH \\ | \\ CH_2.COOH \end{array} = \begin{array}{l} CH_2.COOH \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2.COOH \end{array} + CO + H_2O$$

Cioè: si forma acido acetondicarbonico, mettendosi in libertà ossido di carbonio ed acqua, quindi per ulteriore decomposizione dell'acido acetondicarbonico s'ingenera; acetone ed anidride carbonica secondo l'equazione:

$$\begin{array}{l} CH_2.COOH \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2.COOH \end{array} = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{array} + 2\,CO_2$$

Or se l'operazione si conduce delicatamente e cioè: in modo di non elevare troppo la temperatura del tubo ove si fa l'operazione, e impedire che l'acido acetondicarbonico e l'acetone prodottosi possano andar via; nel liquido acido che rimane entro il tubo si potrebbe costatare con reazione adatta la presenza dell'acetone e dalla sua presenza dedurre quella dell'acido citrico. Partendo da questo fatto e dall'altro che trattato nel modo sudetto l'acido tartarico, succinico, malico non fornisce nessuno di essi acetone, ne consegue che in un estratto di vino, dal quale si possono arrivare ad asportare gli acidi con un mezzo qualsiasi, deve con la reazione cennata potersi stabilire se il vino conteneva dell'acido citrico.

Le esperienze da me fatte seguendo i criterii analitici connati furono sodisfacenti, alcune servirono per stabilire le condizioni precise nelle quali si effettua la decomposizione dell'acido citrico in acetone ed anidride carbonica, e la sensibilità della reazione in presenza di altri acidi; altre per vedere quali sono le condizioni migliori per asportare dal vino l'acido citrico.

Per svelare la presenza dell'acetone nel liquido acido rimanente dalla decomposizione dell'acido citrico ho messo a profitto la reazione di Weyl e Legali nella quale si fa uso del nitroprussiato sodico e che ho trovata la più sensibile fra quelle proposte.

Per assicurarmi dell'andamento della reazione operai nel modo seguente: gr. 0,1 di acido citrico puro introdotto in tubo d'assaggio asciutto fu addizionato con cinque o sei goccio d'acido solforico concentrato e scaldato lievissimamente su fiammella a gas in modo da provocare lo svolgimento gassoso, agitando poi per agevolare la reazione. Diluito il prodotto con qualche centimetro cubico d'acqua lo alcalinizzai con soluzione d'idrato potassico. Una porzione del liquido alcalino, circa la decima parte, diluita con acqua e addizionato con qualche goccia di soluzione di nitroprussiato sodico si colorì in rosso sangue che passò al rosso violaceo quando si aggiunse acido acetico e in rosso pallido dopo alcuni minuti di riposo. La reazione che ho connata, come si scorge, è caratteristica e si è manifestata benissimo anco diluendo al centesimo il prodotto della reazione ottenuto da gr. 0,1 di acido citrico in modo che gr. 0,001 di quest'acido viene svelato senza alcuna difficoltà, mentre praticando nello stesso liquido diluito al centesimo la reazione del jodoformio si ebbe solo ad avvertire l'odore di questo corpo in modo assai dubbio.

Ripetuta l'esperienza già praticata per l'acido citrico adoperando solo acido tartarico o acido malico non si ottenne la reazione, la quale invece si ebbe rifacendo l'esperienza e adoperando miscele a parti eguali di acido citrico, malico e tartarico.

Per asportare l'acido citrico dal vino mi avvalsi della proprietà che ha l'alcool assoluto di sciogliere l'acido citrico (come del resto scioglie il tartrico, malico ecc.) e di lasciare indisciolto il citrato potassico e pertanto volendo praticare l'estrazione dell'acido citrico da un vino al quale era stato aggiunto feci l'estratto fluido del vino e lo trattai con alcool assoluto, neutralizzai incompletamente l'alcool estratto con potassa alcoolica separando per filtrazione il bitartrato potassico formatosi. Il liquido filtrato neutralizzato esattamente con potassa alcoolica lasciò precipitare quel pò di tartrato di potassio eh'era rimasto in soluzione e il citrato di potassio. Raccolto su filtro il precipitato abbastanza bianco, disseccatolo alla stufa e posto in tubo asciutto trattandolo quindi con acido solforico e, come precedentemente ho descritto, ottenni la reazione, col nitroprussiato sodico, rosso sangue fugace. In altro saggio fatto contemporaneamente sullo stesso vino al quale però non era stato aggiunto l'acido citrico, non si ebbe la reazione pur avendo

ottenuto un piccolo precipitato neutralizzando esattamente, con potassa alcoolica, l'estratto alcoolico e che indubiamente doveva essere del tartrato potassico; come non si ebbe la reazione praticando la ricerca in vini siciliani per come avanti accennai.

Assodato il metodo per asportare l'acido citrico dal vino separandolo poi allo stato di citrato potassico, non che il metodo per svelare l'acetone che si ottiene nella decomposizione dell'acido citrico passo a descrivere il metodo d'analisi, già controllato, che propongo venga adottato per svelare l'acido citrico nei vini.

Metodo d'analisi.

cc. 100 di vino da esaminare si concentrano a b. m. fino a consistenza sciropposa; il residuo si ripiglia ripetutamente con piccole porzioni di alcool assoluto servendosi di un bastoncino di vetro per rimescolare bene il residuo con l'alcool. Il soluto alcoolico filtrato per carta asciutta viene addizionato di potassa alcoolica fino a renderlo lievemente acido, si lascia in riposo per qualche minuto e si filtra per togliere il bitartrato potassico formatosi e il filtrato si neutralizza esattamente con potassa alcoolica; in questo modo si forma, nel caso di presenza di acido citrico nel vino, un precipitato bianco che, dopo lieve riposo, raccolto su filtro si dissecca e occorrendo si può pesare. Il citrato sodico diseccato si mette in tubo da saggio asciutto, si tratta con pochissimo acido solforico e si scalda a b. m. o a lievissima fiamma fino a svolgimento di bollicine gassose; l'acido diviene brunastro per la presenza di tartrato di calcio e raffreddato che sarà si diluisce con poca acqua, si avrà allora un liquido il cui colorito lievemente giallognolo per nulla disturba l'operazione. Il liquido acquoso così ottenuto che, nel caso della presenza dell'acido citrico nel vino, conterrà traccio d'acetone si alcalinizza con idrato potassico, evitando l'elevazione di temperatura, e quindi si aggiungono ad esso poche goccie di nitroprussiato sodico con il quale, sempre in presenza di acido citrico nel vino, si avrà il liquido colorato in rosso sangue che passa al rosso violaceo più o meno intenso, per aggiunta di acido acetico, a secondo la quantità dell'acido citrico presente nel vino e a secondo le precauzioni usate per non fare sfuggire l'acetone prodottosi nella reazione. Se nel vino non era presente acido citrico

allora il liquido alcalino si colorerà quando vien trattato con nitroprussiato sodico in verde giallastro, colore che apparisce anco dopo qualche ora nel liquido rosso sangue ove si è costatato la presenza dell'acido citrico, e che è dovuto alla presenza dell'acido tartarico.

Palermo. Lab. Chim. della R. Stazione Agraria. Luglio 1901.

Sul preteso cangiamento delle proprietà dell'alluminio;

nota del Prof. PIETRO SPICA.

(*Giunta il 10 maggio 1901*).

Nel 29 gennaio 1893 feci alla R. Accademia di Scienze, lettere ed arti in Padova una brevissima comunicazione intorno ad un fatto d'ossidazione straordinaria dell'alluminio che s'era osservato in un rocchetto stato adoperato nella Clinica Chirurgica della nostra Università, e destinato ad avvolgere del cordoncino di seta da disinfettare mediante immersione in bagni caldi di glicerina o d'acido fenico. Il fenomeno, che pareva allora inesplicabile, fu poi da me provato doversi alla ossidabilità dell'amalgama di alluminio che probabilmente aveva inquinato il menzionato rocchetto stato accidentalmente toccato con soluzioni di sublimato corrosivo pure adoperate nella stessa sala di chirurgia.

Nè mi parve più necessario di ritornare sull'argomento, essendo noto quanto fosse ossidabile l'amalgama d'alluminio [1], ossidabilità che, come i dati termochimici lasciavano prevedere, corrispondeva all'energia dell'atomo dell'alluminio dimostrata poi splendidamente colle eleganti esperienze del Goldschmidt, il quale unendo insieme polvere d'alluminio con ossidi metallici potè avere miscugli capaci di produrre elevatissime temperature non appena si

[1] Cailletet, Compt. rend. t. XLIV, pag. 1250; Tissier, ivi, t. XLIX, pag. 54; Cossa, Nuovo Cimento (2) t. III, 258; Jehn ed Henze, Ber. t. VII, 1498; Cassamajor, Arch. Pharm. (3) t. XI; 464; Iehn K., Arch. Pharm. (8) t. XII, 126; Henze, Ch. C. 1878, p. 880; Böttger, Ch. C. 1879, p. 750.

fosse il miscuglio scaldato sufficientemente per raggiungere l' inizio della reazione.

È per tutto questo insieme di fatti che mi sorprese non poco la lettura di una comunicazione che A. Gautier fece in nome del Dott. Gustavo Le Bon nell' adunanza tenuta il 29 ottobre ultimo scorso dall'Accademia delle Scienze di Parigi, comunicazione che con qualche piccola variante è riportata nel periodico " *La nature* „ del giorno 8 dicembre 1900 sotto il titolo attraentissimo " *Transformations des propriétés chimiques de quelques corps simples.* „.

Il Le Bon aveva osservato, studiando le diverse forme di fosforescenza, che aggiungendo a taluni corpi proporzioni piccolissime di materie estranee si formavano combinazioni particolari che modificavano profondamente le proprietà fisiche di tali corpi. Così, per esempio, tracce di vapor d'acqua rendono i solfati di chinina e di cinconina fosforescenti e danno loro la proprietà di emettere effluvii che rendono l' aria conduttrice dell' elettricità e attraversano gli ostacoli materiali, come avviene per le emanazioni dei diversi corpi radioattivi. E mosso da tali cangiamenti fu spinto a ricercare se le proprietà chimiche fondamentali di alcuni corpi semplici non potessero essere egualmente trasformate da tracce di sostanze estranee. E infatti egli avrebbe trovato che il mercurio, il magnesio, l' alluminio si possono modificare a tal punto da fare affermare all' autore dell' articolo del periodico *La Nature* (A. de Marsy) che il Le Bon è così riuscito a fare dei veri corpi nuovi di cui bisognerebbe cangiare il posto nelle classificazioni. Senza volere dare importanza a questo modo di rendere noti dei fatti semplicissimi, io ho voluto ripetere quelle delle esperienze del Le Bon che si riferiscono all'alluminio, e perchè si riattaccavano alle mie osservazioni di circa nove anni or sono e perchè sono quelle nelle quali il fenomeno descritto si mostrerebbe in modo più rimarchevole.

Il Le Bon dice " Ecco le proprietà dei metalli prima e dopo la loro trasformazione:

Mercurio ordinario. Non s' ossida a freddo e non decompone l'acqua.

Mercurio modificato. S' ossida energicamente allo stato secco, introdotto nell' acqua la decompone immediatamente.

Magnesio ordinario. Non s' ossida all'aria secca e non decompone l'acqua a freddo.

Magnesio modificato. Decompone vivamente l'acqua a freddo e s'ossida.

Alluminio ordinario. Non decompone l'acqua a freddo, non s'ossida all'aria e non è attaccato dagli acidi solforico e nitrico.

Alluminio modificato. S'ossida quasi istantaneamente all'aria coprendosi di fiocchi spessi d'allumina. Decompone l'acqua fino a distruzione del metallo. È energicamente attaccato dagli acidi solforico, nitrico e acetico.

Quanto all'alluminio stesso poi ecco quanto asserisce: " Basta introdurre in un fiasco contenente alcuni cent. cub. di mercurio delle lamino d'alluminio precedentemente pulite con carta smerigliata e di scuotere fortemente il fiasco per due minuti. Se si ritira, in seguito, una delle lamine, si pulisce accuratamente e poi si pone verticalmente su un sostegno, si vede coprire quasi istantaneamente da fascetti bianchi d'allumina che finiscono con raggiungere un centimetro d'altezza. Se invece di posare l'alluminio su un sostegno, lo si getta in un fiasco pieno d'acqua quando lo si ritira dal mercurio, decompone l'acqua energicamente e si trasforma in allumina. L'operazione non s'arresta che quando l'alluminio è scomparso. Una lamina d'alluminio di 1 mm. di spessore, di 1 cm. di larghezza e di 10 cm. di lunghezza è interamente distrutta in meno di 48 ore, e in molto meno tempo se si agita per allontanare lo strato di ossido d'alluminio „.

E poi aggiunge: " Si può rendersi conto della debole quantità di mercurio necessaria per trasformare tanto profondamente le proprietà dell'alluminio, introducendo in una provetta piena d'acqua distillata e contenente una piccola quantità di mercurio, una lunga lamina d'alluminio mantenuta verticalmente da un turacciolo in modo che essa possa toccare il mercurio solo per la sua estremità inferiore. Dopo alcune ore, l'acqua comincia a essere decomposta e la decomposizione si continua fino a sparizione della lamina d'alluminio „.

Ora io ho voluto ripetere, come dissi, tutte le esperienze descritte dal Le Bon per l'alluminio ed ho voluto provare con lamine delle dimensioni descritte dal Le Bon ed anche con lamine più sottili (fino allo spessore di 0,3 mm.) e più piccole, ho fatta l'agitazione delle lamine col mercurio per 2 minuti non solo, ma anche per 5 e più minuti, ho adoperato lamine pulite con carta

allo smeriglio o raschiate profondamente con una lamina tagliente d'acciaio, ho adoperato qualità diverse d'alluminio, ho lasciato delle lunghe lamine ed anche dei fili d'alluminio in contatto con l'acqua e col mercurio per intervalli di 2, 7, 15 e più giorni e devo dire che non sono stato mai al caso di confermare, così come sono descritti sopra, i risultati avuti dal Le Bon. Dopo una agitazione forte e continuata di 5 a 7 minuti si potè avere nelle lamine il fenomeno della produzione di fascetti crescenti d'allumina in modo perfettamente simile a quello che io aveva osservato nel 1893, ma il fenomeno avviene in qualche scarsa regione, è molto più limitato e non si ripete più di una o due volte quando si allontana l'allumina formata nello stesso punto. Meno marcata e talora quasi nulla è la produzione d'allumina quando lo scotimento dell'alluminio con mercurio si limita a due soli minuti o ad un tempo minore.

E proporzionatamente a questo risultato si ha anche il fenomeno della scomposizione dell' acqua. Se le lamine d' alluminio che furono fortemente scosse col mercurio, si gettano tosto in provette contenenti dell' acqua distillata si ha bensì lento svolgimento di idrogeno, si trasforma dell'alluminio in allumina che è sicuramente meglio di fare staccare dal metallo per agevolare l'azione, ma dopo qualche tempo l'azione s'arresta: si può lasciare il contatto anche per un mese e più, la lamina non si modifica altrimenti e persiste anche quando essa aveva dimensioni molto più piccole di quelle indicate dal Le Bon. Analoghi risultati si hanno con le lamine che immerse nell' acqua toccano profondamente con l' estremità uno strato di mercurio.

In questa occasione io ho voluto ripetere qualcuna delle esperienze fatte nel 1893 e cercare le migliori condizioni per la produzione del fenomeno. La soluzione di cloruro mercurico concentrata, se sola, produce tosto sull'alluminio ben pulito una macchia grigiastra che manifesta il fenomeno in modo poco sensibile anche quando la lamina appena intaccata si mette nell'acqua. Le soluzioni di mercurio molto diluite agiscono un po' meglio, cioè producono la macchia grigiastra più lentamente ma il fatto di ossidazione si manifesta più netto. Però il migliore modo per avere la produzione di fascetti irti o piumosi di allumina consiste nel mettere le laminette d'alluminio in un bagno contenente piccolis-

sima quantità di cloruro mercurico e di acido cloridrico (bastano 2-3 goccio delle comuni soluzioni di questi reattivi in 15-20 cc. di acqua) e dopo pochi minuti estrarnele, esse allora presentano il fenomeno di rapidissima ossidazione all' aria e l'azione decomponente sull'acqua. Ciò non pertanto l'azione non si prolunga nemmeno con questo modo d'agire e si arresta quando per 2-3 volte si è allontanata dal metallo l'allumina prodottasi. I pezzi d'alluminio che presentarono il fenomeno, sebbene siano stati completamente immersi nelle soluzioni diluitissime di mercurio, o sebbene, seguendo il metodo del Le Bon, siano stati agitati fortemente e con molto mercurio tanto da ammettere che il contatto dei metalli sia stato possibilmente omogeneo per tutta la superficie, non si trovano intaccati che in qualche regione solamente, e qui solo si formano talvolta delle insenature più o meno profonde.

Ciò mi pare non possa spiegarsi altrimenti che ammettendo in quelle sole regioni la formazione dell'amalgama, e in quelle regioni a preferenza di altre indipendentemente da etorogeneità piccole presentate dal metallo commerciale. Dovrebbesi poi alle note proprietà dell'amalgama originatasi l' insieme dei fenomeni di rapida ossidazione osservati. Io non ho provato, ma è molto probabile che il mercurio, come il Le Bon dice, si ossidi anch'esso e in tal caso si spiega bene l'arrestarsi dell' ossidazione quando col procedere del fenomeno tutto il mercurio che l'amalgama conteneva si è anch'esso ossidato. Io non dubito che quanto avviene per l'alluminio possa valere pel magnesio e pel mercurio di cui si occupa il Le Bon.

Fatti di ossidazione di questi metalli singoli e nelle condizioni ordinarie ne abbiamo. Così il magnesio si ricopre all'aria umida d'uno strato superficialissimo bianco-grigiastro e, per quanto lentissimamente, scompone l'acqua già a 30°. Il mercurio anch'esso, come fu dimostrato da Berthelot (1) e meglio ancora dal Macaluso (2), si ossida all' aria umida e anche con una certa rapidità. L'alluminio stesso, secondo Ditte (3), sebbene molto lentamente,

(1) Compt. rend. t. XCI, pag. 871.
(1) Gazz. chim. t. XIII, pag. 485.
(3) Journ. pharm. et chim. (6) t. I, pag. 5.

scompone l'acqua a freddo. Nulla di straordinario dunque se l'ossidazione si manifesta più rilevante e molto più energica quando con tutta sicurezza, o per l' urto con mercurio o per agitazione con soluzioni di mercurio specialmente in presenza di piccole quantità d'acido, sull'alluminio o sul magnesio si sia formata anche in piccola quantità l'amalgama, la quale presenta proprietà ora poco, ora molto diverse da quelle dei corpi singoli che la costituiscono. Troviamo di fatti per esempio che le amalgamo dei metalli alcalini presentano caratteri rilevantemente diversi secondo i rapporti in cui i due metalli si sono combinati e che mentre il potassio per quanto ossidabile all'aria si può maneggiare, esso forma un'amalgama $Hg_{24}K_2$ cristallizzabile in cubi o in dodecaedri romboidali (1) e ne forma un' altra HgK_2 che è spontaneamente infiammabile all'aria (2).

In conclusione, dunque, non mi pare sia da ricorrere all' ammissione di un cangiamento nelle proprietà dei corpi finora ritenuti elementari per ispiegare dei fenomeni che sono normali e dipendenti dalle proprietà di composti noti e ben definiti. Si tratterebbe, come ultimamente tentava il Fittica per le pretese trasformazioni del fosforo in arsenico e in antimonio, di farci ritornare, finora *senza serie ragioni*, alla possibilità delle trasmutazioni che tanto occupò i nostri antenati al tempo dell'alchimia.

Dal Laboratorio di chimica farmaceutica e tossicologica della R. Università di Padova — Febbraio 1901.

---

(1) Crookewitt... e Kraut e Popp, J. pr. Ch. t. XLV, pag. 87; Ann. t. CLIX, 188.
(2) De Souza, Ber. 1876, pag. 1051.

Sulla sintesi degli acidi non saturi e sui loro prodotti di disidratazione;

di MARUSSIA BAKUNIN.

(*Giunta il 14 maggio 1901*).

Per l'azione disidratante dell'anidride acetica o anche dell'acido acetico glaciale sulle aldeidi e sugli acidi $CH_2(R)(COOH)$, si ottengono, come è noto, gli acidi non saturi.

In questa sintesi, sopratutto se realizzata a temperatura elevata, la produzione di prodotti secondarii e di sostanze resinose, di natura non ben determinata, è spesso in notevole quantità.

Dall'aldeide benzoica e dall'acido malonico scaldati a 100° in presenza di acido acetico glaciale il Claisen e Crismer [1], che primi realizzarono questa sintesi, ebbero acido benzalmalonico, appena in quantità corrispondente all'80 % dell'acido malonico impiegato, quindi la perdita è superiore al 50 %. Questa perdita sarebbe dovuta, secondo gli autori, alla scissione dell'acido benzalmalonico in aldeide e acido malonico per azione dell'acqua stessa, che si elimina durante la reazione. Questa spiegazione concorderebbe col fatto che l'ebollizione prolungata dell'acido benzalmalonico in acqua ne determina questa decomposizione.

Ora a parte la considerazione, che l'acqua in presenza di acido acetico glaciale potrebbe non reagire come l'acqua sola e che la presenza di acido malonico e benzaldeide nelle acque madri potrebbe derivare da non avvenuta combinazione, nel fatto, operando come indicano gli autori, ho constatato nelle acque madri acetiche, separate dalla massa cristallina dall'acido benzalmalonico, la presenza di acido cinnamico in quantità notevole, acido già ritrovato dal C. e C. in piccola quantità. La formazione di questo acido parrebbe dovere la sua origine alla eliminazione di CO_2 dall'acido benzalmalonico.

Se questa ipotesi è giusta, facendo attuare la sintesi in una cor-

[1] Lieb. Ann. 218, 129.

rente continua e secca di CO_2, deve l'eliminazione di CO_2 essere evitata e quindi il rendimento deve essere maggiore.

Nella sintesi degli acidi non saturi, che non hanno due gruppi carbossilici riuniti allo stesso atomo di carbonio, l'eliminazione di CO_2 non è così facile, tuttavia la formazione di stilbene e corpi analoghi è indice di una decomposizione determinata appunto dalla perdita di CO_2.

È probabile quindi che anche i prodotti resinosi abbiano una stessa origine. In tal caso la corrente di CO_2 durante la reazione deve avere una non trascurabile benefica influenza sul rendimento finale, non escludendo che tal vantaggio possa in parte anche attribuirsi all'assenza dell'ossigeno atmosferico, durante il tempo non breve del riscaldamento della miscela.

Come ho già accennato in altro luogo [1] pare che a temperature basse gli alloisomeri non si formino, si hanno invece a preferenza a temperature elevate, qualora queste non ne determinano la loro decomposizione. Mi interessava quindi anche sotto questo aspetto raggiungere le varie temperature in vasi aperti, senza lo svantaggio di quantità notevoli di prodotti resinosi.

L'esperienza, come dirò, ha risposto favorevolmente alle mie previsioni.

Parte sperimentale.

La boccia con i varii miscugli era munita di tappo a due fori l'uno di essi attraversato da un tubo di un refrigerante ascendente, l'altro dà un tubo piegato ad angolo retto, pescante per una estremità nel liquido ed attaccato per l'altra ad un apparecchio ad anidride carbonica, che convenientemente lavata ed asciugata veniva a gorgogliare nel liquido reagente.

Acido benzalmalonico.

Pesi uguali di acido malonico e aldeide benzoica con metà peso di acido acetico glaciale furono scaldati dalle cinque alle sei ore

[1] Gazz. Chim., T. 27.

in bagno d'olio a 100°. L'acido benzalmalonico si forma così abbondantemente, che si deposita cristallizzato in fondo alla boccia nella soluzione calda, tanto che bisogna sorvegliare il tubo adduttore di CO_2, perchè spesso si ottura. A reazione compiuta, lavata la massa con cloroformio, ho ricavato per 100 parti di acido malonico 130 di acido benzalmalonico grezzo, fondente a 190°-195°: e acido benzalmalonico si ebbe anche per evaporazione del liquido acetico cloroformico. La perdita può quindi calcolarsi a meno del 20 % della quantità teoretica ed anche questa, regolando opportunamente la corrente di CO_2, potrà con molta probabilità diminuire.

Sull' acido allocinnamico.

Truxone ed indone

Fondendo l'acido benzalmalonico in quantità maggiore, che non nella prima preparazione da me fatta [1], a bagno d'olio a 195°, ho isolato nella parte solubile in etere di petrolio per mezzo del sale di anilina acido allocinnamico in piccola quantità. Avendomi il Prof. Liebermann, che io ringrazio vivamente, spedito, a mia preghiera, un grammo di acido allocinnamico, su questo ho potuto attuare dei saggi per tentarne la trasformazione in indone e truxone per mezzo dell'anidride fosforica.

La soluzione cloroformica dell'acido allocinnamico scaldata con P_2O_5 acquista immediatamente una colorazione gialla. Evaporata in questo periodo, si deposita una sostanza in principio oleosa, che poi si solidifica, e che si scioglie nell'acqua, dalla quale si deposita in aghetti fondenti verso 70°. Ma per la piccola quantità non ho potuto constatare se fosse l'acido immodificato.

Continuando il riscaldamento la colorazione gialla diventa più intensa, mentre la massa fosforica si colora intensamente in rosso. Per evaporazione della soluzione si separa una polvere appena gialletta fusibile a 289°, simile per tutte le sue proprietà al truxone, già ottenuto dall'acido allocinamico trattato con acido solforico [2]

(1) Gazz. Chim., T. 30, p. II e Att. R. Acc. Sc. fis. e mat., vol. X, serie II, n. 11.
(2) Ber. 31, 2090.

dal Liebermann. Solo in tal modo si forma per una quantità corrispondente al 10 $^0/_0$ mentre, malgrado io abbia fatto saggi su centigrammi di sostanza, la trasformazione sembra completa.

Quando l'ebollizione della soluzione cloroformica si prolunga, la colorazione della massa fosforica diventa più intensa e per evaporazione della soluzione si ha sempre il truxone, ma imbevuto di una sostanza liquida rossa. L'alcool elimina quest'ultima perchè la discioglie, mentre quasi non scioglie il truxone. Per evaporazione dell'alcool si vanno depositando degli aghetti, ma la cristallizzazione è difficile per la piccola quantità del corpo, che tende peraltro a restare liquido.

Questa sostanza è solubile in alcool, acetone, etere acetico, alquanto in etere e etere di petrolio, insolubile in acqua. Infatti trattando la massa fosforica con acqua, si ha un liquido giallo arancio, e da esso lentamente si separano delle gocciolette rosse, che si attaccano alle pareti del tubo. Lasciando a spontaneo riposo queste gocciolette si solidificano e la polvere raccolta fonde tra 170^0 e 180^0.

Io non ho materiale sufficiente per determinarne la natura e studiarne le proprietà, ma tutto induce a credere sia questo l'indone.

Sembra intanto che la sua formazione sia posteriore al truxone, perchè il truxone è imbevuto di sostanza rossa solo dopo ebollizione prolungata e anche perchè la massa fosforica rossa in principio trattata con acqua si scolora, senza dar traccio di corpo rosso.

La formazione del polimero antecedente all'indone non è d'accordo con quanto avviene per gli altri indoni, come è detto in seguito.

Il presunto indone parendo in un piccolo saggio, fatto in vetrino, solubile in benzina ed acido acetico, ne sarà forse possibile la determinazione della grandezza molecolare.

Sull'acido cinnamico ordinario.

L'ebollizione dell'acido cinnamico ordinario in toluene con P_2O_5 lo modifica profondamente se prolungata, e mentre in principio non si raccoglie che anidride, poi la soluzione diventata bruna la-

scia separare sostanza in buona parte resinificata. Evidentemente la temperatura è troppo elevata. Invece bollito lungamente in cloroformio con P_2O_5 la massa fosforica si colora intensamente in rosso. Trattandola con acqua si osserva un fenomeno analogo a quello osservato nella disidratazione dell'isomero, si separano gocciollette liquide rosse. Queste raccolte e disciolte in alcool si solidificarono in una polvere rossa, rammollentesi a 150° e fondente tra 170° e 180°, ma la trasformazione è assai malagevole e avviene a stento. Non ho potuto constatare presenza di truxone.

Nella soluzione benzinica la trasformazione in anidride per azione del P_2O_5 si compie bene. Per un'ebollizione prolungata si ha la colorazione rossa della massa fosforica, aggiungendo acqua la benzina si separa più o meno colorata in rosso bruno, per evaporazione di essa si raccoglie dell'anidride, colorata poco in rosso, per presenza di piccole quantità del corpo rosso, sopra ricordato.

Acidi fenilcinnamici.

Il rendimento dell'acido fondente a 172° preparato da alfatoluato sodico e aldeide benzoica in corrente di CO_2, è quasi teoretico (95 %). La massa cristallina, che si deposita per addizione di acqua al prodotto della reazione, è perfettamente bianca, malgrado il riscaldamento a bagno d'olio fosse avvenuto a 190°-200° per sei ore. Si ha una piccola quantità di stilbene corrispondente al mezzo %. Lo stilbene cristallizzato dall'alcool se ne deposita in bellissime lamine, fondenti a 126° (Müller 124°). Fattane la determinazione crioscopica si ebbe

Solvente	Concent.	Abbass.	Coef. d'ab.	P. m. tr.	P. m. calc. per $C_{14}H_{12}$
Benzol	2,36	0,68	0,287	171	180

L'acido fondente a 172° è accompagnato dal suo isomero dal quale viene isolato col trattamento acquoso ed idroalcoolico. Nelle acque madri si ritrova l'alloisomero, che venne purificato trasformandolo in sale di anilina. Per aggiunzione di anilina alla soluzione benzinica dell'acido, questa si rapprende per l'avvenuta trasformazione nel sale assai meno solubile. Lo stesso si forma per addizione di anilina alla soluzione alcoolica. Lo si purifica, sia cri-

stallizzandolo dall'acqua, nella quale non è molto solubile, sia cristallizzandolo dalla benzina, si ha così in lunghi aghi sericei fs. a 128⁰.

Per la determinazione crioscopica si ha:

Solv.	Concentr.	Abbess.	Coef. d'ab.	P. m. tr.	P. m. calcolato per $C_{15}H_{12}O_2NH_2C_6H_5$
Benzol	0,543	0,08	0,147	333	317

Ebbi un quattro grammi di sale puro, corrispondente al quinto circa dell'acido fenilcinnamico ordinario ricavato, in quantità notevoli relativamente alle precedenti preparazioni, senza CO_2, sia a temperatura bassa, sia a 160⁰.

Dal sale disciolto in acqua ammoniacale, ebbi acido allofenilcinnamico purissimo f. a 137⁰.

Anidride fenilcinnamica, fenilindone e feniltruxone.

La soluzione cloroformica dell'acido f. a 137⁰, bollita con P_2O_5 si colora in giallo e poi in rosso. Evaporata la soluzione cloroformica diventata appena gialla, si deposita da essa una sostanza semi liquida gialletta, che si rapprende subito in una polvere per addizione di alcool. Nell'alcool caldo questo corpo si scioglie con una certa difficoltà, per raffreddamento se ne separa cristallizzato in aghetti vetrosi incolori, che ammassati appaiono bianchi. Essi fondono a 142⁰-43⁰, malgrado non siano stati ancora analizzati, per analogia agli altri prodotti di disidratazione degli acidi della serie cinnamica, può affermarsi trattarsi dell'anidride $(C_{15}H_{11}O)_2O$ e colle anidridi analoghe ha comuni i caratteri.

Se invece si evapora la soluzione cloroformica, diventata rossa pel prolungato riscaldamento cou P_2O_5, si separa una sostanza rossa, che tende a conservare lo stato oleoso, ma sulle pareti si depositano dei cristallini frammisti alla sostanza oleosa e questa va man mano solidificandosi in una massa vetrosa. I cristallini come la sostanza fondono a 70⁰, ma lasciando la sostanza a sè stessa, sia alla luce e all'aria libera, sia in essiccatore allo scuro il punto di fusione si innalza ed il colore da rosso diventa giallo ranciato.

Trattando la massa con alcool, etere o acetone, questa trasfor-

mazione sembra accentuarsi; la decolorazione quasi completa è immediata, la massa vetrosa si scioglie prima bene e poi si deposita allo stato di polvere quasi bianca, che fonde a 300°, assai meno solubile della sostanza dalla quale si parte. Evaporato il solvente, oltre la polvere bianca sulle pareti si raccoglie poca sostanza semiliquida giallo ranciata. Questo fenomeno così ben delineato non si ha nè nella soluzione cloroformica, nè nella benzinica; non sembra perciò trattarsi per i primi solventi di sola azione separante. Per determinare la natura di questi corpi ho fatto parecchie determinazioni crioscopiche.

I. Sulla sostanza depositata in capsula per evaporazione spontanea del cloroformio durante una notte e tenuta poi nel vuoto. La sostanza era quasi filamentosa e ancora rossa.

II. Sulla sostanza vetrosa dopo parecchi giorni della evaporazione della soluzione, era giallo arancio in parte f. a bassa temperatura in parte ad alta.

III. Sulla sostanza depositata in capsula per evaporazione a bagno di sabbia del cloroformio e successivo riscaldamento in stufa a 80°. La sostanza ancora filamentosa era già meno rossa.

IV. Sulla polvere bianca ricavata, sciogliendo in etere la stessa sostanza, precedentemente analizzata e ricavandola per evaporazione, fondeva a 300°.

Solv.	Concentr.	Abbass.	Coef. d'ab.	P. m. tr.	P. m. calc. per $C_{15}H_{10}O$
Benzol	2,357	0,48	0,203	241	206
„	1,848	0,29	0,156	314	—
„	1,520	0,23	0,151	324	—
					per $(C_{15}H_{10}O)_2$
„	0,740	0,086	0,116	422	412

Come si deduce dai risultati, la sostanza rossa è fenilindone, che si modifica gradatamente nel feniltruxone, chiamando truxoni gli indoni bicondensati secondo la nomenclatura del Liebermann.

Il tempo, il calore, taluni solventi ne determinano la trasformazione.

Questa trasformazione è molto importante, perchè ci spiega il comportamento del fenilortonitroindone alla luce, che da un corpo rosso fondente a 139°, si trasforma in un corpo bianco non fusi-

bile a 300° [1] e probabilmente i corpi fondenti a temperatura elevata, che accompagnano gl'indoni nella disidratazione dei varii altri isomeri [2] non sono che truxoni. Ci spiega la formazione del truxone nella disidratazione dell'acido allocinnamico, solo resta ad assodarsi per esso, se precede o segue la formazione dell'indone, perchè apparentemente almeno sembra precederla.

Essendo assai probabile una analogia di costituzione nei varii truxoni, giacchè la molecola del feniltruxone è bimolecolare deve anche essere la molecola del truxone. In fatti dalle ultime ricerche fatte dal Manthey [3] parrebbe bimolecolare la formula del truxone, non solo per analogia al diidrotruxone, ma anche perchè l'acido trifeniltrimesinico è dimolecolare, perciò dimolecolare dovrebbero essere il truxone, il truxene, il tribenzoilenbenzol dai quali esso deriva. Il truxone è un poco solubile nel veratrol, forse si potrebbe tentare la determinazione crioscopica in questo solvente.

Acidi fenilnitrocinnamici [4].

Acidi fenilortonitrocinnamici

Più che gli altri due isomeri l'acido orto preparato da aldeide orto-nitrobenzoica e alfatoluato sodico, si ha mischiato a grande quantità di sostanza resinosa.

La presenza di CO_2 fa diminuire la quantità di sostanza resinosa, senza però farla evitare.

In un saggio avendo raggiunto la temperatura di 200°-210° ho avuto un rendimento corrispondente ad un terzo della teoria. La parte resinosa insolubile in carbonato è di un color rosso abbastanza notevole. Le acque madri acetiche separate dalla massa solida, ancor calde, lasciarono depositare per raffreddamento una polvere cristallina giallo aranciata, che fonde tra 160° e 210°. Dell'acido isomero nulla ho potuto raccogliere.

Parendomi che l'elevata temperatura contribuisse alla disidratazione od alla decomposizione dell'isomero con molto stabile, ho

(1) R. Acc. Sc. fis. e matem., l. c., e Gazz. Chim. l. c.

(2) Idem.

(3) Ber. 38, 3081.

(4) Gaz. Ch. XXV e XXVII.

ripetuto il saggio scaldando solo a 160°. Il rendimento non fu superiore al precedente, ma a differenza della preparazione precedente ho potuto isolare dell'isomero, estraendolo dalle acque madri acetiche ancora calde.

Ho abbassato ancora la temperatura della reazione in un saggio a 110°, in un altro a 90°.

In ambedue i-easi i risultati sono quasi identici.

La sostanza resinosa non si forma, invece si ha assieme all'acido fenilortonitrocinnamico un corpo rosso, che per essere insolubile in carbonato sodico si separa facilmente dall'acido. La maggior parte dei solventi lo sciolgono.

Dalla benzina l'ebbi cristallizzato in bellissime laminucce rosso-vivo fondenti a 182°. Avendone fatta una combustione ebbi una percentuale in carbonio superiore a quella del fenilortonitroindone e crioscopicamente determinato il peso molecolare è minore, in media 200°.

Questi risultati avuti con poca e non ben purificata sostanza, non mi permettono ancora di giungere a sicure conclusioni. Pel suo aspetto, pel suo colore ed in genere per i suoi caratteri sembra un composto del tipo degli indoni, non ha però il punto di fusione del fenilortonitroindone.

Malgrado fossi partita nei due saggi da 10 gr. di alfatoluato e 9 di aldeide non ho potuto averne che un mezzo grammo circa puro, pur essendo maggiore la quantità del corpo rosso grezzo, che si forma, perchè le porzioni meno pure, più brune restano disciolte nelle acque madri dei solventi e tendono a restare allo stato liquido.

Per quanto poi riguarda la produzione dell'acido fenilortonitrocinnamico f. a 195°, coll'abbassarsi della temperatura il rendimento raddoppia, esso infatti raggiunge i due terzi della teoria.

L'acido si ha esente di sostanza resinosa con un colore un pò rossiccio per la presenza del corpo rosso.

L'estratto etereo delle acque acetiche non sembra contenere l'alloisomero.

I cristalli che se ne separano non sono che acido alfatoluico, col quale hanno comune non solo il punto di fusione, ma il comportamento con l'anilina.

Difatti tanto questi cristalli, quanto l'acido alfatoluico, disciolti

in benzina ed addizionati con anilina si trasformano nel sale di anilina f. a 62°, che si riottiene molto bene dalla soluzione benzinica, se in essa si aggiunge dell' etere di petrolio. Si hanno così dei belli aghi vetrosi che si ammassano poi in laminucce madreperlacee.

Credo questo sale non sia stato precedentemente preparato.

A temperature basse la sintesi può effettuarsi anche senza corrente di CO_2, tuttavia sembra che in assenza di quest' ultima il prodotto rosso f. a 182° si abbia meno puro e più bruno.

Da queste prime ricerche risulta confermata la mancata formazione di alloisomero a bassa temperatura, ma resta a determinarsi la natura del corpo rosso e a meglio precisare le condizioni favorevoli alla formazione dell'acido ordinario e dell' isomero, in rapporto alla temperatura minima della loro decomposizione.

Acidi fenilmetanitrocinnamici.

Partendo sempre da alfatoluato sodico, metanitrobenzaldeide e anidride acetica, si hanno questi acidi quasi esenti da sostanza resinosa e esenti da sostanza insolubile in carbonato. Lo scaldamento raggiunse i 200°. La produzione dell'alloisomero fondente a 195° è notevole. Per isolarlo ho seguito un metodo assai più semplice. La soluzione sodica fu precipitata in due frazioni. Primo a precipitarsi è l' acido fenilmetanitrocinnamico, fondente a 181°, quasi puro. L'ebbi infatti puro dopo una sola cristallizzazione. Dalle acque ancora alcaline, separate da questo primo precipitato, se ne ebbe per acidificazione un secondo, questo in massima costituito dall'isomero f. a 195°.

Per purificarlo, l' ho trasformato in sale di anilina, che per essere meno solubile dell'acido f. a 181°, si deposita dalle soluzioni alcooliche per primo. Ed i primi depositi sono sempre costituiti da sale anilinico puro f. a 162°, gli altri da sale anilinico misto all'acido isomero.

Una soluzione diluita fredda di carbonato sodico elimina con una parte di sale la maggior parte dell'acido isomero. Si ebbe un rendimento totale corrispondente al 90 % per un terzo costituito dall'acido isomero.

Anidride fenilmetanitrocinnamica e fenilmetanitroindone.

Non avendo potuto prima per mancanza di materiale nè preparare l'anidride nè purificare l'indone, l' ho fatto ora.

L'acido in soluzione cloroformica subisce per azione di P_2O_5 una prima disidratazione, dalla soluzione gialletta si separa una sostanza bianca cristallizzata in aghetti. Essa è difficilmente solubile in alcool, ma sciogliendovisi più a caldo che a freddo, se ne riottiene in aghetti bianchi f. a 129°. Molto solubile in acetone a caldo, se ne deposita lentamente in begli aghi bianchi.

Risulta dalla determinazione crioscopica essere l'anidride

Solv.	Conc.	Abbass.	Coef. d'ab.	P. m. tr.	P. m. calc. per $(C_{15}H_{10}O_3N)_2O$
Benzol	1,70	0,16	0,094	520	520

L'ulteriore disidratazione determina la formazione del fenilnitroindone, che si deposita dalle soluzioni in laminucce di un color rosso vivo assai simili al fenilparanitroindone. Per completa evaporazione delle acque madri si ebbe un deposito rosso cupo, che è molto solubile in benzina, dalla quale si hanno depositi solo per quantità discrete disciolte. Invece la porzione più pura è assai meno solubile, più a caldo, che a freddo. Si potette in tal modo cristallizzata dalla benzina averla pura f. a 218° in laminucce rosso vivo.

Nella prima preparazione fatta di questo indone esso era molto solubile (1) in benzina, non già nulla, come fu stampato nella precedente memoria, perchè operando su piccole quantità si aveva il prodotto un pò alterato bruno.

Solv.	Conc.	Abbass.	Coef. d'ab.	P. m. tr.	P. m. calc. per $C_{15}H_9O_3N$
Benzol	0,106 (1)	0,02	0,0188	260	251

Acidi fenilparanitrocinnamici.

Questa sintesi attuata nel solito modo in corrente di anidride

(1) R. Acc. Sc. fis. e mat., l. c. e Gazz. Chim. t. XXX, p. II.

(2) Non fu possibile una maggiore concentrazione.

carbonica da alfatoluato sodico e fenilparanitrobenzaldeide dette un rendimento teoretico senza alcuna formazione resinosa.

Per quanto riguarda la preparazione dell'acido alloisomero, scaldando la miscela a 210°, si ebbe una quantità minore dell'isomero, che nella porzione scaldata a 160°. Infatti mentre nella prima per 12 gr. di acido si ebbero 2 gr. di alloisomero grezzo, nella seconda per 22 gr. di acido ordinario si ebbero 6 gr. di isomero grezzo.

Si vede che la temperatura di 200° decompone l'alloisomero.

Sono in corso altri lavori.

Istituto chimico della R. Università di Napoli, Febbraio 1901.

Sopra una nuova reazione delle aldeidi [1];

nota del Dott. ENRICO RIMINI.

(*Giunta il 10 maggio 1901*).

Molte delle reazioni che sono proprie delle aldeidi, come è noto, vengono fornite anche da sostanze di altra natura. Così l'idrossilammina e le idrazine reagiscono anche con i chetoni: vi sono chetoni che colorano la soluzione solforosa di fucsina, come pure vi sono molte sostanze organiche, non aldeidiche, che riducono le soluzioni alcaline di rame ed argento. Si può quindi dire che ancora non conosciamo una reazione che permetta, anche operando sopra piccolissima quantità di prodotto, di riconoscere le aldeidi e di stabilire in modo non dubbio che un composto appartenga a questa classe di sostanze.

La trasformazione dell'aldeide nel corrispondente acido richiede rilevanti quantità di materiale puro che non sempre si hanno a disposizione; quando poi si tratta di miscugli complicati, molte volte è impossibile ricavare ed identificare le piccole quantità di aldeidi che essi possono contenere.

Per queste reazioni io da molto tempo mi sono occupato per

[1] Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Farmaceutica della R. Università di Palermo.

stabilire un metodo che permetta di riconoscere le aldeidi soltanto e credo di avere risolto il problema giovandomi di una reazione che Angeli ha ultimamente scoperta nel corso dei suoi studi sopra l'*acido nitroidrossilamminico.*

Come è noto i sali di questo acido possono scindersi facilmente in acido nitroso e nel residuo (NOH):

$$\begin{matrix} NO_2H \\ \| \\ NOH \end{matrix} = NO_2H + NOH$$

ora se vi sono presenti aldeidi, queste fissano tale residuo per formare *acidi idrossammici:*

$$R.COH + NOH = R.C\begin{matrix} \diagup NOH \\ \diagdown OH \end{matrix}$$

Gli acidi idrossammici si formano nella quantità teoretica e si possono facilmente riconoscere, anche in minime quantità, per la intensa colorazione rosso violetta che le loro soluzioni forniscono con cloruro ferrico.

In questo caso per altro si ha lo svantaggio che assieme all'acido idrossammico si forma del nitrito, il quale molte volte può alterare o rendere instabilissima la reazione di tali acidi, per il fatto che queste sostanze, in soluzione acida, vengono facilmente decomposte dall'acido nitroso.

Non mi è stato difficile togliere questo inconveniente impiegando altre sostanze di struttura analoga all'acido nitroidrossilamminico.

Io ho trovato infatti che anche l'acido scoperto da Piloty $C_6H_5.SO_2.NHOH$ reagisce sulle aldeidi in modo identico, perchè in soluzione alcalina si scinde in acido *benzolsolfinico* e nello stesso residuo (NOH):

$$C_6H_5.SO_2.NHOH = C_6H_5SO_2H + NOH$$

Operando in tal modo, le reazioni degli acidi idrossammici sono oltremodo nette e stabilissime.

Io ho già provate molte aldeidi e sempre con risultato positivo.

Fra le altre citerò le aldeidi formica, acetica, valerianica, acrilica, citral, gliossal, aldeide glicerica, benzoica, piperonilica, anisica, salicilica, furfurolo e l'amminovaleraldeide $NH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.COH$ di Woffenstein. Anche l'acido formico (che nello stesso tempo è anche aldeide) dà, per tale trattamento, la reazione degli acidi idrossammici.

Parte sperimentale.

I. — *Aldeide benzoica.*

Si sciolgono, in una bevuta, grammi 3,25 di aldeide benzoica in poco alcool, si aggiungono 30 centimetri cubici di una soluzione doppio normale di potassa caustica, ed agitando si fanno cadere nella miscela 5 grammi dell'acido di Piloty (1) e da ultimo si versano altri 15 centimetri cubici della soluzione potassica.

Le quantità fatte reagire tanto in questo caso, quanto in quelli che si descrivono in appresso, corrispondono a tre molecole di alcali per ciascuna di acido e di aldeide.

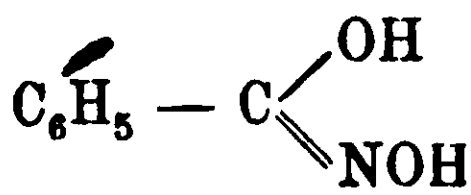
Durante tale operazione si nota un leggero riscaldamento del liquido; ma non si avverte sviluppo gassoso, fatto questo che sta a denotare che il gruppo NOH viene completamente fissato dall'aldeide man mano viene posta in libertà dall'acido. Allorquando la soluzione è completa ed il liquido omogeneo, si elimina l'alcool per distillazione. Si raffredda il residuo, lo si neutralizza con acido acetico, si filtra e dal filtrato, per aggiunta di una soluzione di acetato di rame, si ottiene un precipitato celeste chiaro, costituito dal sale di rame dell'*acido benzidrossammico,* mentre l'*acido benzolsolfinico*, che contemporaneamente si forma, rimane in soluzione.

Il sale, preparato nel modo su descritto, dopo essere ripetutamente lavato su filtro, viene stemperato in poc'acqua e poscia decomposto con acido cloridrico diluito. Si filtra per separare quel

(1) Per brevità d'ora innanzi indicherò l'acido benzolsolfirdrossammico col nome del suo scopritore.

poco di sale sfuggito alla decomposizione e si estrae più volte con etere il liquido filtrato. Per lenta evaporazione del solvente si ottiene una sostanza bianca che dopo essere stata lavata su filtro con poco etere, viene essiccata nel vuoto sino a peso costante.

Tale prodotto fonde a 131°-132° ed all'analisi dà numeri che concordano con quelli richiesti dalla formula dell'acido *benzidrossammico*:



Grammi 0,1850 di sostanza diedero centimetri cubici 16,4 di azoto misurati alla temperatura di 14 centigradi ed alla pressione di 754 millimetri.

In cento parti:

	calcolato per $C_7H_7NO_2$	trovato
N =	10,21	10,50

Oltre i risultati analitici, parlano altresì in favore di un acido benzidrossammico, i prodotti della sua scissione. Infatti bollendo a ricadere per circa mezz'ora un poco dell'acido di cui si tratta, con acido solforico diluito, allorquando si raffredda la soluzione, questa in parte solidifica pel separarsi di *acido benzoico* che agevolmente si riconosce dal suo punto di fusione e perchè sublimabile.

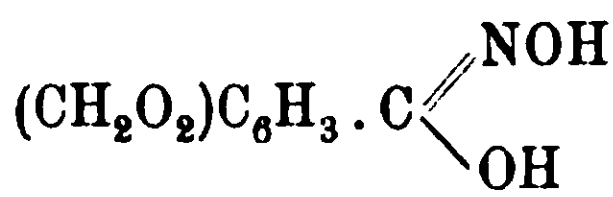
Evaporando poi le acque madri si hanno cristalli di *solfato d'idrossilammina* che vengono identificati coi reattivi di Nessler e di Fehling, coll'acido iodico e colla reazione del nitroprussiato sodico dimostrata dall'Angeli caratteristica per l'idrossilammina.

II. — *Aldeide piperonilica.*

A grammi 4,5 di piperonal sciolti in alcool ed alcalinizzati con 30 centimetri cubici di potassa, vengono addizionati 5 grammi di acido di Piloty e poscia altri 15 centimetri cubici dell'alcali. Dopo aver lasciato il liquido in riposo per un poco di tempo, si distilla l'alcool, si raffredda il residuo, lo si filtra per separare piccole

quantità di piperonimo che si formano per azione dell' alcali sul piperonal, e si acidifica il filtrato con acido solforico diluito. Precipita in tal modo una bellissima sostanza bianca che disseccata viene purificata cristallizzandola dall'acetone.

Essa fonde con decomposizione a 172°-173° ed all'analisi risulta trattarsi dell'acido *piperonalidrossammico:*

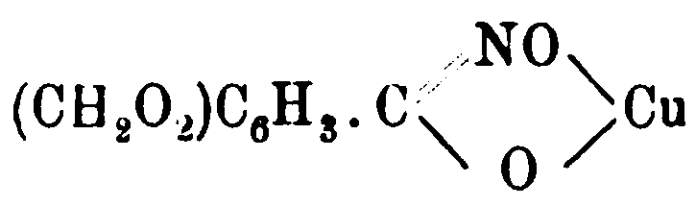


Grammi 0,1646 di sostanza diedero centimetri cubici 10,9 di azoto misurati alla temperatura di 15 centigradi ed alla pressione di 754 millimetri.

In cento parti:

	calcolato per $C_8H_7NO_4$	trovato
N =	7,73	7,81

L'acido piperonalidrossammico, analogamente alla maggior parte degli acidi idrossammici, può dare un sale di rame insolubile. Per ottenerlo si scioglie a caldo l'acido in una soluzione di carbonato sodico e si aggiunge acetato di rame previa acidificazione con acido acetico per decomporre l'eccesso di carbonato. Si ottiene in tal modo un precipitato verde chiaro che filtrato e seccato viene bollito a ricadere con acetone in cui si disciolgono le tracce di acido che non sono salificate. Secondo risulta dall' analisi bisogna ammettere per questo sale la seguente formula di costituzione:



Grammi 0,2176 di sostanza diedero centimetri cubici 12 di azoto misurati alla temperatura di 17 centigradi ed alla pressione di 745 millimetri.

In cento parti:

	calcolato per $C_8H_5NO_4Cu$	trovato
N =	5,78	6,38

Estraendo con etere le acque madri, dalle quali fu in precedenza separato l'acido piperonalidrossamico, ed evaporando il solvente si ottiene un secondo prodotto che cristallizza in magnifici mammelloncini. Questi purificati col benzolo fondono a 83° precisamente come è richiesto per l'acido *benzolsolfinico* $C_6H_5SO_2H$. Ciò nonostante per eliminare ogni dubbio ho creduto opportuno prepararne il sale argentico.

A tal uopo si scioglie la sostanza in poc'acqua calda e dopo aver filtrata la soluzione a caldo, la si raffredda e si tratta con nitrato d'argento precipitando così il sale argentico che filtrato è sottoposto a replicati lavaggi con acqua. Per determinare la percentuale di argento contenuta in questo sale se ne sospende una certa quantità, mantenuta prima nel vuoto sino a costanza di peso, in acqua acidulata con acido nitrico e si versa acido cloridrico in leggero eccesso lasciando il bicchiere, in cui si opera, a bagno maria per circa due ore. Tutto l'argento è così convertito in cloruro e come tale raccolto e pesato.

Grammi 0,5888 di sostanza diedero grammi 0,3208 di cloruro d'argento.

In cento parti:

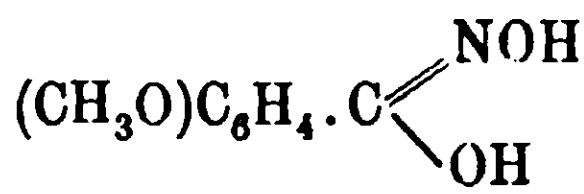
	calcolato per $C_6H_5SO_2Ag$	trovato
Ag =	43,37	43,19

III. — *Aldeide anisica.*

Nella soluzione alcoolica di 4 grammi di aldeide anisica mescolati con 30 centimetri cubici dell'alcali su menzionato, si fanno cadere poco a poco, mantenendo agitata la bevuta in cui avviene la reazione, 5 grammi dell'acido di Piloty ed allorchè questo si è completamente sciolto si aggiungono altri 15 centimetri cubici del liquido potassico. Dopo circa mezz'ora si scaccia l'alcool per distillazione, si diluisce il residuo con acqua, si filtra e dopo aver addizionato al filtrato alcune gocce di metilorange, si acidifica con acido solforico diluito.

Per tale trattamento si separa una sostanza che filtrata, seccata e purificata per successive cristallizzazioni dell'acetone fonde

a 166°. I risultati dell'analisi dimostrano trattarsi dell'acido *anisidrossammico*:



Grammi 0,0934 di sostanza diedero centimetri cubici 6,7 di azoto misurati alla temperatura di 14 centigradi ed alla pressione di 756 millimetri.

In cento parti:

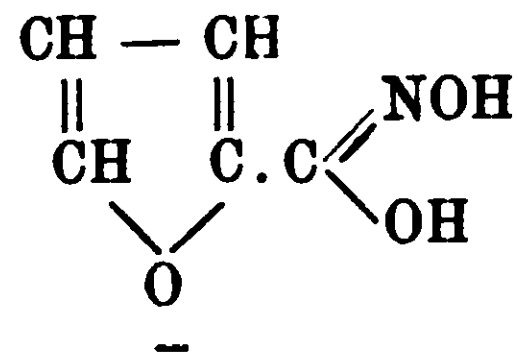
	calcolato per $C_8H_9NO_3$	trovato
N =	8,38	8,52

IV. — *Furfurolo*,

Grammi 2,80 di aldeide furfurica vengono trattati, seguendo le prescrizioni ricordate pei casi precedenti, con 45 centimetri cubici della soluzione potassica e 5 grammi dell'acido di Piloty. Compiutasi la reazione per aggiunta di acetato di rame si separa un bel precipitato color verde bottiglia corrispondente al sale di rame dell'*acido furfuridrossammico*.

Per porre questo in libertà è necessario stemperare accuratamente il sale in poca acqua ed aggiungere acido cloridrico diluito sino a che tutto il precipitato non è quasi completamente disciolto. Allora si filtra, si estrae una volta il filtrato con etere, in cui l'acido furfuridrossammico è insolubile, allo scopo di eliminare buona parte delle impurità.

Dopo questo trattamento bisogna estrarre il liquido ripetutamente (non meno di dodici o quindici volte) con etere acetico. Evaporando lentamente questo solvente rimane un prodotto che sciolto in acetone viene trattato a freddo con nero animale. In fine dopo avere eliminato l'acetone dal filtrato, si riprende il residuo con etere in cui si sciolgono le ultime tracce di impurità e rimane così la sostanza pura che fonde a 128° e che sottoposta all'analisi dà numeri i quali corrispondono a quelli richiesti dalla formula:



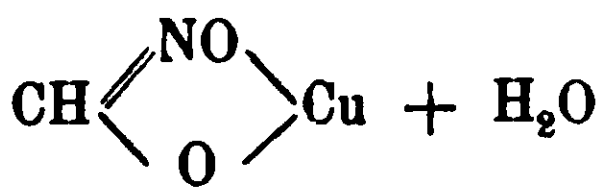
Grammi 0,1180 di sostanza diedero centimetri cubici 11 di azoto misurati alla temperatura di 14 centigradi ed alla pressione di 754 millimetri.

In cento parti:

	calcolato per $C_9H_8NO_8$	trovato
N =	11,02	11,05

V. — *Aldeide formica.*

Grammi 3 di una soluzione di aldeide formica al 40 % vengono addizionati dapprima con 30 centimetri cubici della soluzione di potassa caustica, poscia con 5 grammi dell'acido di Piloty, mantenendo nel frattempo la bevuta bene agitata ed allorquando l'acido si è disciolto si aggiungono altri 15 centimetri cubici dell'alcali. Per agevolare la reazione è bene scaldare leggermente a bagno maria per circa venti minuti trascorsi i quali si raffredda, si neutralizza con acido acetico diluito, si filtra ed al filtrato si aggiunge acetato di rame con che si ottiene un precipitato costituito dal sale di rame dell'*acido formidrossammico.* Questo sale, previa ripetuti lavamenti con acqua, è dapprima disseccato all'aria e poscia nel vuoto fino a costanza di peso. Due determinazioni di azoto diedero numeri i quali conducono alla formula:



I. grammi 0,1320 di sostanza diedero centimetri cubici 11,5 di azoto misurati alla temperatura di 14 centigradi ed alla pressione di 748 millimetri;

II. grammi 0,1560 di sostanza diedero centimetri cubici 13,3 di azoto misurati alla temperatura di 15 centigradi ed alla pressione di 750 millimetri.

In cento parti:

	calcolato per $CHNO_2Cu + H_2O$	trovato I.	trovato II.
N =	10	10,24	10,17

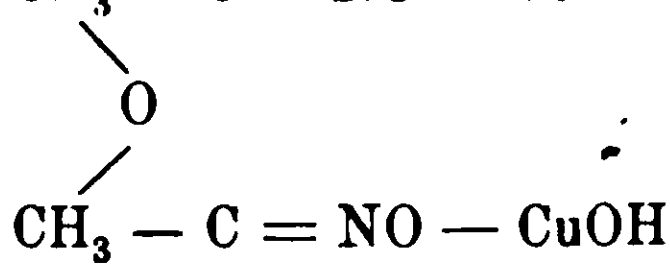
VI. *Aldeide etilica.*

Operando sull'aldeide etilica, diluita con quattro volumi di acqua, in modo pressoche identico a quello descritto per la formaldeide si ottiene per l'aggiunta dell'acetato di rame un precipitato voluminoso color verde bottiglia che lavato accuratamente su filtro ed essicato all'aria viene posto nel vuoto sino a che non abbia raggiunto un peso costante. I risultati dell'analisi portano ad ammettere per questo sale la formula $C_2H_3NO_2Cu$.

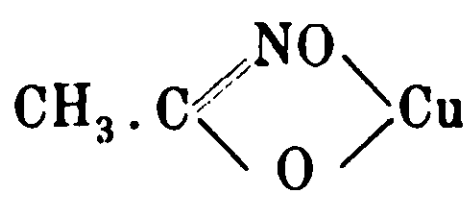
Grammi 0,1906 di sostanza diedero centimetri cubici 17,1 di azoto misurati alla temperatura di 14 centigradi ed alla pressione di 757 millimetri.

	calcolato per $C_2H_3NO_2Cu$	trovato
N =	10,29	10,67

Alcuni anni or sono il Rismer [1] per azione dell'acetato di rame sull'acido acetidrossammico preparato, secondo le prescrizioni di Hoffmann, facendo reagire l'idrossilammina sull'acetamide; ottenne un sale eh' egli ritiene costituito dall'anidride dell'acetidrossamato di rame della formula:



Il sale da me ottenuto deve essere rappresentato dal seguente schema:



(1) Bulletin de la Société chimique do Paris — Toisième série tome III, pag. 121.

VII. — *Aldeide isovalerianica.*

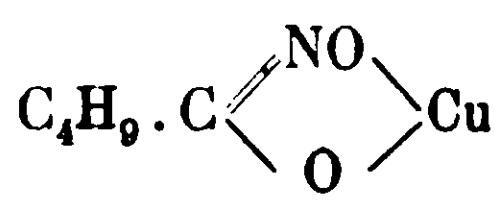
Si diluiscono grammi 2,8 di isovaleraldeide con alcool e si trattano, nel modo descritto per le aldeidi aromatiche, colle quantità richieste di alcali ed acido di Piloty. L'acetato di rame determina in questo caso la precipitazione di un sale verde chiaro che dopo essere stato lavato alla pompa con acqua ed essicato all'aria deve essere lavato con etere per esportare le tracce di aldeide che ancora lo inquinano. Questo sale portato nel vuoto e peso costante e sottoposto all'analisi dà numeri quali sono richiesti dalla formula $C_5H_9NO_2Cu$.

Grammi 0,1560 di sostanza diedero centimetri cubici 10,5 di azoto misurati alla temperatura di 14 centigradi ed alla pressione di 748 millimetri.

In cento parti:

	calcolato per $C_5H_9NO_2Cu$	trovato
N =	7,86	7,90

A questo sale pertanto, analogamente al sale ramico degli acidi piperonalidrossammico ed acetidrossammico si dovrà attribuire la seguente costituzione:



Mi riservo di estendere lo studio di questa reazione e di applicarla alla ricerca qualitativa e quantitativa delle aldeidi specialmente negli alcool e bevande spiritose.

Sull'azione del cloruro di solforile sull'etere metilico dell'acido protocatechico. Acidi dicloroprotocatechici ed acido dicloroveratico.

nota 2ª di G. MAZZARA.

(*Giunta il 28 maggio 1901*)

In una precedente comunicazione, presentata a questa Gazzetta Chimica, in data 7 aprile 1901, feci conoscere che, facendo agire due molecole di cloruro di solforile sopra una molecola di etere metilico dell'acido protocatechico, si formano due eteri biclorurati isomeri, di cui, l'uno cristallizza senz'acqua e fonde a 223-25°, mentre l'altro si presenta in cristalli contenenti una molecola d'acqua e, quando è stato deacquificato, fondo a 105°.

Descrivendo le proprietà di questi due dicloroeteri accennai che ambedue si sciolgono a freddo in una soluzione diluita di carbonato sodico, e che anzi è necessario ricorrere all'impiego di questo carbonato alcalino per purificarli.

Occupandomi ulteriormente dello studio dei prodotti isomeri, nell'intento di ottenere i loro prodotti di saponificazione, studio che fa oggetto della presente comunicazione, sono venuto nella osservazione che l'etere metilico dell'acido protocatechico $C_6H\begin{cases}COOH\\(OH)_2\\Cl_2\end{cases} + H_2O$, mentre si scioglie, com'è stato sopra detto, nella soluzione di carbonato sodico, rimane insolubile in quelle di carbonato ammonico, trasformandosi nello stesso tempo in una sostanza diversa all'aspetto insolubile nell'etere solforico.

Questo diverso comportamento dell'etere metilico dell'acido dicloro-protocatechico verso le soluzioni di carbonato di sodio e di ammonio e la formazione di una sostanza insolubile nell'etere solforico, mi fecero tosto supporre che si trattasse di un sale ammonico insolubile, e mi spinsero perciò a vedere se detto sale si potesse ottenere per doppia decomposizione, precipitando cioè la soluzione sodica del dicloroetere con un sale d'ammonio.

A tale scopo gr. 2, 5 di dicloroetere vennero sciolti, mediante l'aggiunta di alcune goccie di soluzione di carbonato sodico, in gr. 100 d'acqua e la soluzione venne sottoposta ai seguenti saggi:

a — Con una soluzione concentrata di $(NH_4)_2SO_4$ diede un precipitato voluminoso.

b — Con una soluzione diluita di $(NH_4)_2SO_4$ un precipitato cristallino che si formò subito.

c — Con una soluzione di NH_4NO_3 al 10 % dapprima un intorbidamento e dopo alcuni minuti un precipitato.

d — Con una soluzione di NH_4Cl al 5 % lo stesso comportamento.

e — Con una soluzione di $(NH_4)_2C_2O_4$ come sopra.

f — Con una soluzione di $(NH_4)_2CO_3$ come sopra.

g — Con una soluzione concentrata di NH_3 diede tosto un precipitato acquistando il liquido una colorazione gialla.

h — Con una soluzione diluita di NH_3 si ebbe subito la colorazione gialla e dopo qualche tempo si formò il precipitato.

Detta soluzione sodica diede un intorbidamento:

i — Con una soluzione di KNO_3 al 10 %.

k — Con una soluzione di KCl al 30 %.

Avendo osservato che la soluzione del sale sodico intorbida anche i sali di potassio, ho pensato di provare sui sali ammoniacali il dicloro-etere sciolto nel carbonato potassico; ed ho avuto coi sali di ammonio dei risultati analoghi ai precedenti. Devo però far notare che la soluzione del dicloroetere deve essere preparata da recente, dappoichè dopo qualche tempo essa imbrunisce intorbidandosi.

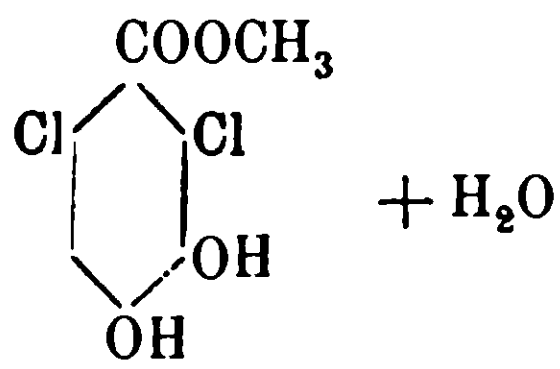
Riguardo alla sua solubilità, riguardo alla natura dei precipitati che forma coi sali di ammonio ed infine alle possibili applicazioni che questo dicloroetere può avere nella chimica analitica sia qualitativa che quantitativa, non avendo avuto pel momento disponibile che quantità assai scarsa di prodotto, mi riserbo di farne oggetto di una prossima nota.

Il precipitato che questo dicloroetere ingenera coi sali di ammonio viene facilmente decomposto dalle soluzioni di carbonato sodico.

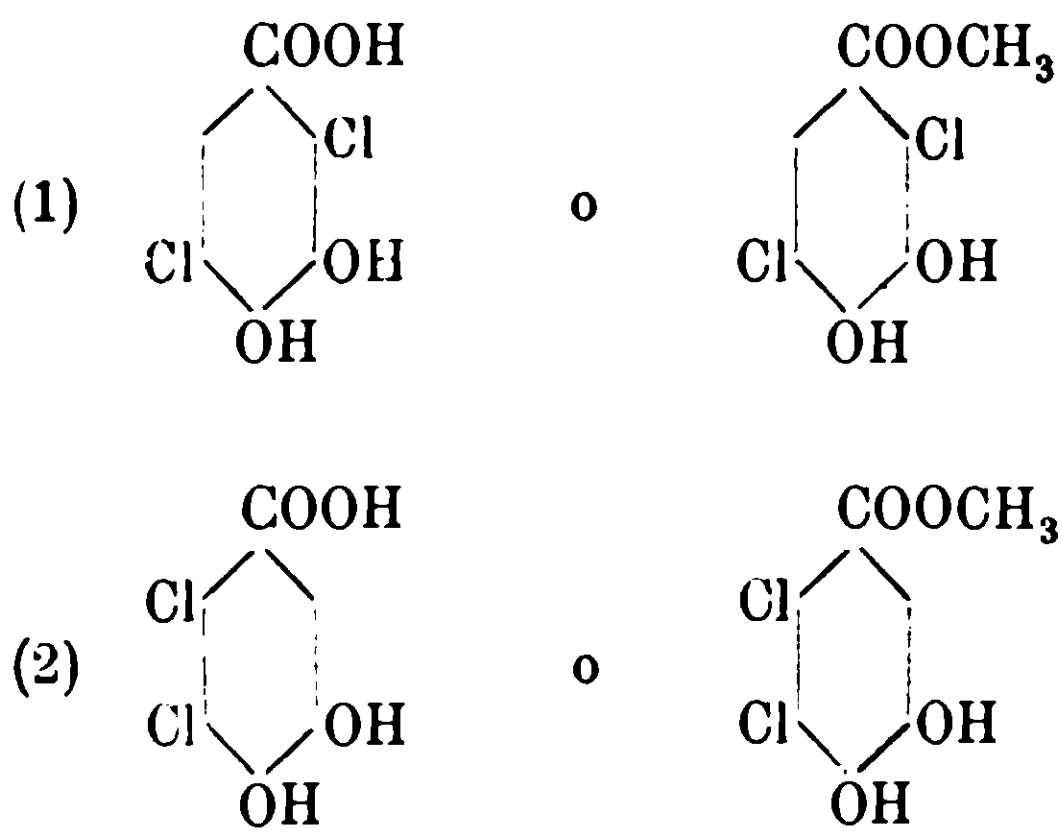
Sembra che anche l'altro dicloroetere, fusibile a 223-25°, si comporti coi sali d'ammonio come il suo isomero.

Prima di passare a descrivere gli acidi che si ottengono saponificando i predetti cloroeteri, credo opportuno fermarmi un poco sulle posizioni che occupano gli atomi di cloro in questi derivati.

Nella precedente nota sul dicloroetere fusibile a 105°, per la resistenza che esso offriva alla saponificazione colla potassa diluita e perchè conteneva una molecola di acqua, supposi che in esso i due atomi di cloro circoscrivessero il gruppo $COOCH_3$ come nella formola:



Ora tanto l'acido che deriva da questo etere idrato, come pure quello proveniente dalla saponificazione dell'etere fusibile a 223-25°, sciolti in alcool e sottoposti all'azione di una corrente di acido cloridrico sino a saturazione, si eterificano quasi completamente; il che, secondo le ricerche di Mayer [1], ci porta ad ammettere che ambedue gli acidi od i rispettivi eteri non contengano il carbossile o il gruppo $COOCH_3$ racchiuso tra due atomi di cloro e per conseguenza essi non possono avere che le seguenti formole:



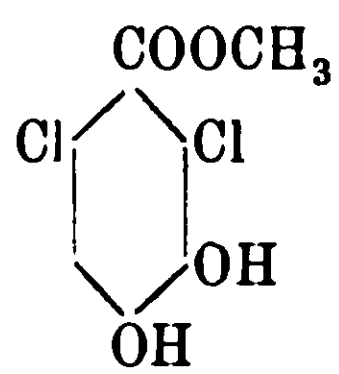
Guardando queste formole si rileva chiaramente che in un com-

[1] Ber. d. d. Ch., t. XXVII, pag. 510.

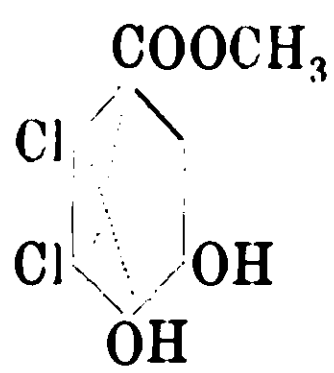
posto a funzione fenolica, come è l'etere dell'acido protocatechico, possono entrare anche due atomi di cloro lasciando libero il posto para. E questo nuovo esempio, dopo quello del paracresol, è la prova più lampante della inattendibilità della ipotesi intorno alla funzione desmotropica chetonica dei fenoli, emessa da Peratoner [1].

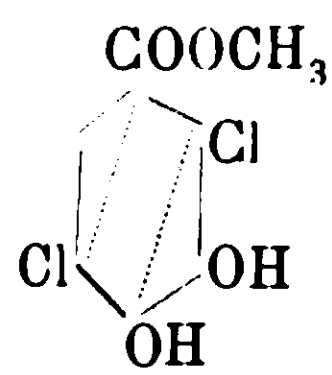
Non è impossibile che il dicloroetere, che cristallizza con una molecola di acqua, corrisponda alla 1ª formola costituzionale, cioè a dire abbia, come avviene presso altri cloroeteri idrati, l'atomo di cloro tra il gruppo $COOCH_3$ e l'ossidrile trovantesi in posizione meta rispetto al primo gruppo; ma per potere stabilire quali delle due sopradette formolo spetti ad ogni singolo acido od etere, credo che la più sicura sia quella di studiare dapprima i prodotti monoclorurati dell'etere metilico dell' acido protocatechico ciò che mi propongo di fare al più presto possibile.

La formazione di due isomeri biclorurati e nello stesso tempo la mancanza di composto:



si possono spiegare ammettendo che gli atomi di cloro sostituenti tendono a dare origine a composti simmetrici, cioè a dire a composti nei quali gli atomi di cloro sostituenti sono stati nello stesso modo orientati sia dal gruppo $COOCH_3$, sia dell'ossidrile para rispetto al predetto gruppo $COOCH_3$, come nelle formolo schematiche:

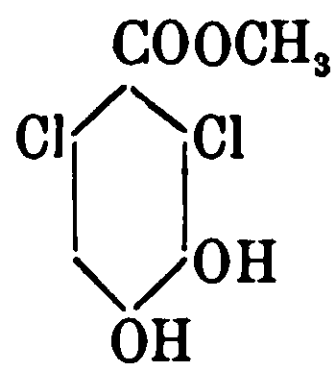




[1] Gazz. Chim., anno 28, pag. 197.

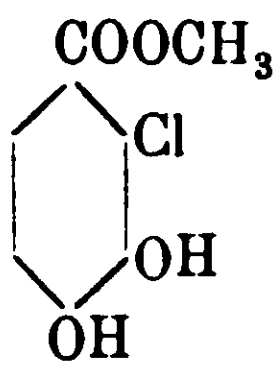
dalle quali formole risulta che in ambedue i composti gli atomi di cloro si diriggono sempre l'uno in posizione meta rispetto al gruppo $COOCH_3$ (orto rispetto all'ossidrile) e l'altro meta rispetto all'ossidrile (orto rispetto al gruppo $COOCH_3$).

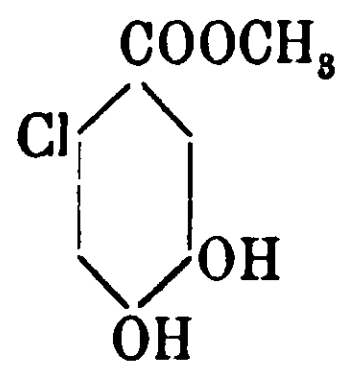
Invece, dalla seguente formola:



si deduce che questo composto, anche esistendo, non potrebbe dar luogo ad alcuno altro isomero simmetrico, nel senso che i due atomi di cloro fossero entrambi in posizione orto o meta rispetto ad uno dei gruppi influenzanti.

Da quanto ho sopra riferito emerge che per l'azione di una molecola di cloruro di solforile sopra una molecola di etere metilico dell'acido protocatechico debbonsi formare due monocloderivati isomeri simmetrici:





dai quali provengono, per la entrata di un secondo atomo di cloro cha va al posto orto rispetto all'ossidrile, i due di cloro eteri sopra menzionati.

Parte sperimentale.

Acido dicloroprotocatechico

$$C_6H.\begin{matrix}COOH\\Cl_2\\(OH)_2\end{matrix} + 3H_3O$$

Quest'acido è stato preparato saponificando con potassa al 35 % l'etere fusibile a 105° e contenente una molecola d'acqua. Per ef-

fettuare la saponificazione si scaldò per circa un'ora a bagno-maria. Il prodotto della reazione, diluito con acqua e trattato con acido cloridrico, si rapprese dopo raffreddamento in una massa poltigliosa, la quale venne separata dalla parte liquida filtrandola alla pompa. Per purificare il precipitato lo si disciolse a caldo parecchie volte nell'alcool diluito, da cui per raffreddamento si separò in lunghi prismi dotati di splendore serico. Questi cristalli, sciolti nell'acqua bollente, si separano per raffreddamento in lunghi aghi fioccosi.

La sostanza, quando viene disseccata a 100°, cessa di essere splendente e perde di peso.

Infatti:

I. Gr. 0,9622 di sostanza disseccata a 100° in una corrente d'aria secca perdettero gr. 0,1796 di acqua.

II. Gr. 1,2676 di sostanza disseccata a 100° in una corrente d'aria secca perdettero gr. 0,2370.

Vale a dire in 100 parti:

	I.	II.
Acqua =	18,66	18,69

La teoria per la formola $C_6H \begin{matrix} COOH \\ Cl_2 \\ (OH)_2 \end{matrix} + 3H_2O$ richiederebbe per 100 parti acqua 19,49.

La differenza di 0,8 tra il trovato e il calcolato non può farci credere che detto acido contenga una quantità d'acqua minore di 3 molecole giacchè per $2\frac{1}{2}$ si richiederebbe acqua 16,79.

Determinazione di cloro.

Gr. 0,3558 di sostanza disseccata a 100° diedero gr. 0,4653 di AgCl.

Vale a dire su 100 parti: Cloro 32,34.

La teoria per la formula $C_6H \begin{matrix} COOH \\ Cl_2 \\ (OH)_2 \end{matrix}$ richiede su 100 parti: Cloro 31,83.

Questo dicloro acido, quando è deacquificato, fonde a 220°, an-

nerendo alcuni gradi al disotto. La sua soluzione acquosa dà coi sali ferrici una colorazione turchina.

Eterificazione. — Gr. 1,5 di acido deacquificato vennero sciolti in 70 cc. di alcool metilico e la soluzione fu sottoposta all'azione di una corrente di HCl avendo cura di raffreddare con acqua ghiacciata la soluzione. Si osservò che quando la soluzione era quasi satura di HCl cominciava a separare una sostanza cristallina.

Dopo una notte di riposo il prodotto della reazione si diluì con acqua e si estrasse con etere. Invece di agitare la soluzione eterea, come prescrive Mayer, con carbonato di soda per separare l'etere formatosi dall'acido inalterato, stimai opportuno, essendo in questo caso tanto l'etere quanto l'acido solubili nella soluzione di carbonato sodico, di svaporare direttamente l'etere solforico e di trattare il residuo con acqua contenente alcune gocce di soluzione di carbonato ammonico.

Operando in questo modo il residuo dello svaporamento dell'etere si rapprese per la formazione del sale ammonico dell'etere dell'acido dicloroprotocatechico il qual sale, come è stato citato in principio di questa nota è insolubile. La parte indisciolta venne separata per filtrazione del liquido ed indi decomposta con una soluzione di carbonato sodico, nella quale si disciolse completamente, sviluppando ammoniaca. La soluzione sodica, trattata con acido cloridrico, diede un precipitato bianco cristallino, il quale sciolto ripetute volte nell'alcool diluito, si separò sotto una forma cristallina identica a quella dell'etere metilico dell'acido dicloroprotocatechico contenente una molecola d'acqua.

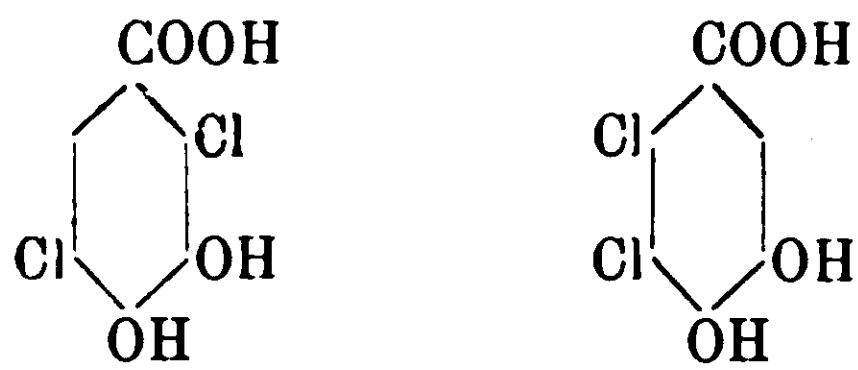
Tale identità venne anche confermata pel suo contenuto in acqua e pel suo punto di fusione.

Devo qui far notare che nella precedente comunicazione venne data la temperatura di 105^0 come punto di fusione dell'etere metilico in parola; ma questo punto di fusione si ottiene quando si cristallizza varie volte dal benzolo l'etere previamente deacquificato, mentre senza tale precauzione, si ha un punto di fusione di alcuni gradi più basso e precisamente 97^0.

Partendo da gr. 1,5 di acido si è ottenuto circa gr. 1 di etere metilico. Tenendo conto delle perdite che si hanno nella purificazione di detto etere si può dire che quasi tutto l'acido si è con questo metodo eterificato.

UNIV. OF CALIFORNIA

Ciò esclude la possibilità di trovarsi in questo acido il gruppo COOH racchiuso tra due atomi di cloro e quindi al dicloroacido non può assegnarsi che una delle due formule:



Acido dicloroprotocatechico.

$$C_6H \begin{matrix} COOH \\ Cl_2 \\ (OH)_2 \end{matrix}$$

Quest'acido è stato preparato saponificando l'etere fusibile a 223°-225°. Per la saponificazione si è impiegato anche in questo caso potassa al 35 % protraendo il riscaldamento per circa un'ora a bagno maria. La soluzione alcalina, diluita con acqua, diede coll'aggiunta di acido cloridrico un precipitato bianco cristallino il quale, cristallizzato un paio di volte dall'acqua alcoolica, si presenta in prismi splendenti fusibili a 239°, con decomposizione. Un leggero annerimento si osserva verso 230°.

La soluzione acquosa di questa sostanza dà coi sali ferrici una colorazione turchina.

Essa, disseccata a 100°, non mostrò contenere acqua di cristallizzazione. Infatti:

Gr. 0,7338 di sostanza perdettero dopo 6 ore di riscaldamento a 100° gr. 0,0004 vale a dire su 100 gr. 0,05.

La teoria per l'acido con $\frac{1}{2}$ molecola di acqua richiederebbe su 100 parti 3,89.

All'analisi ha dato i seguenti risultati:

Gr. 0,3452 diedero gr. 0,4392 di AgCl. Vale a dire su 100, Cloro 31,47.

La teoria per la formula $C_6H \begin{matrix} COOH \\ (OH)_2 \\ Cl_2 \end{matrix}$ richiederebbe su 100, Cloro 31,83.

Etere metilico dell'acido dicloroveratrico.

$$C_6H.\begin{matrix} COOCH \\ OCH_3 \\ OCH_3 \\ Cl_2 \end{matrix}$$

Gr. 5 di acido dicloroprotocatechico, fusibile a 239°, vennero riscaldati per 20 ore alla temperatura di 120° in tubo chiuso con gr. 3 di idrato potassico e gr. 15 di ioduro di metile in presenza di alcool metilico.

Dopo raffreddamento il contenuto del tubo venne dapprima liberato dall'alcool metilico ed indi triturato in un mortaio con una soluzione diluita di carbonato sodico. La parte indisciolta si purificò cristallizzandola un paio di volte dall'acqua alcoolica. Si separò così col raffreddamento in piccoli prismi fusibili a 95-96°.

Quest'etere non contiene acqua di cristallizzazione. Infatti grammi 0,8954 di sostanza riscaldata per 3 ore a 90° perdettero grammi 0,0022; vale a dire su 100 parti perdita 0,24.

La teoria anche per $\frac{1}{2}$ molecola d'acqua richiederebbe su 100 parti 3,28.

All'analisi diede i seguenti risultati:

Gr. 0,3600 di sostanza diedero gr. 0,5953 di anidride carbonica e gr. 0,1297 di acqua.

Vale a dire su 100:

Carbonio = 45,09
Idrogeno = 4,00

La teoria per la formula $C_6H\,(OCH_3)_2\,\begin{matrix} COOCH_3 \\ Cl_2 \end{matrix}$ richiederebbe su 100 parti:

Carbonio = 45,28
Idrogeno = 3,77

Partendo da gr. 5 di acido dicloroprotocatechico si sono ottenuti gr. 2 di otere metilico dell'acido veratrico puro. La soluzione

alcoolica, filtrata e trattata con acido cloridrico, diede un precipitato resinoso che non venne ricercato.

Acido dicloroveratrico.

$$C_6H.\begin{matrix}COOH\\OCH_3\\OCH_3\\Cl_2\end{matrix}$$

L'etere metilico dell'acido dicloroveratrico venne saponificato con potassa al 35 %. Durante lo scaldamento, che si protrasse per una mezz'ora a bagno maria, l'etere dapprima si fuse ed indi si trasformò in una massa solida, la quale si sciolse diluendo il prodotto della reazione con molt' acqua. Il liquido alcalino, trattato con HCl, diede un precipitato bianco, il quale si purificò sciogliendolo dapprima nel carbonato ammonico, riprecipitandolo con acido cloridrico ed indi cristallizzandolo dall'alcool diluito, dove è facilmente solubile. Col lento svaporamento di questo solvente si sono separati dei piccoli cristalli, i quali, dopo di essere stati disseccati a 100°, fondono a 182°-83°. Questo punto di fusione coincide con quello dell'acido bibromoveratrico descritto dal Royen, e che fonde a 182° (1).

Questo acido è pochissimo solubile nell'acqua, anche a caldo; in soluzione acquosa non dà veruna colorazione coi sali ferrici.

Di questa sostanza, essendo stata ottenuta in piccola quantità, non si fece alcuna analisi, ma venne tutta direttamente sottoposta alla eterificazione.

Eterificazione. — Gr. 0,9 di acido dicloroveratrico sciolti in alcool metilico vennero sottoposti sino a saturazione all' azione di una corrente di acido cloridrico, avendo cura di raffreddare la soluzione con acqua ghiacciata. Anche in questo caso si è osservato che quando la soluzione metilica era vicina al limite di saturazione si separava una sostanza cristallina. Dopo una notte di riposo il prodotto della reazione, diluito con acqua, venne agitato con etere. La soluzione eterea, separata dal liquido acquoso, venne

(1) Bericte 21, pag. 1893.

in seguito trattata con una soluzione diluita di carbonato sodico ed indi svaporata. Si ottenne così un residuo che, pel suo punto di fusione (95-96^0), fu riconosciuto essere l'etere metilico del sopra detto acido veratrico. La soluzione poi del carbonato sodico, trattata con acido cloridrico, diede un precipitato bianco, fusibile a 183^0. Questo precipitato pesava gr. 0,0462; ciò che indica che solo il 5 $^0/_0$ di acido non si era eterificato.

Per controllare la quantità dell'acido non eterificato, fu pesato il residuo, proveniente dallo svaporamento dell'etere, e fu trovato = gr. 0,7770 di etere che corrispondono all'87 $^0/_0$.

Queste ricerche furono iniziate avanti di conoscere la proprietà degli eteri metilici dell'acido dicloroprotocatechico di dare cioè colla soluzione dei sali ammoniacali dei composti insolubili; e non potendo anche in questo caso impiegare, per le ragioni sopra dette, il carbonato di sodio, ricorsi a preparare l'acido dicloroveratrico, il cui etere, per l'assenza degli ossidrili, doveva essere insolubile nel carbonato sodico, e quindi facilmente separabile dall'acido inalterato.

Da quanto sopra ho esposto risulta che anche nell'etere metilico dell'acido dicloroprotocatechico fusibile a 223^0, il carbossile non si trova fra i due atomi di cloro e quindi all'acido, che da esso deriva, non può corrispondere che una delle due formolo assegnate all'acido dicloroprotocatechico isomero.

Parma — Istituto di Chimica — Maggio 1901.

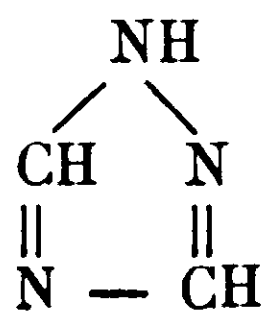
Sintesi dei derivati del triazolo 1.3.4

di GUIDO PELLIZZARI e CESARE MASSA.

(*Giunta il 2 maggio 1901*).

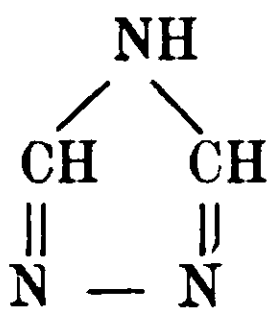
Il primo dei nuclei a due atomi di carbonio e tre di azoto conosciuti ebbe il nome di triazolo e siccome dei triazoli isomerici ne possono esistere quattro così per distinguerli s'indica, come è noto, con dei numeri la posizione relativa degli atomi d'azoto, cominciando da quello che forma il gruppo iminico. Se nella formula del

triazolo 1.2.4 o *assimmetrico*



lasciando ferma, la disposizione degli atomi formanti il nucleo, si immagina soltanto che l'atomo di idrogeno legato ad uno degli azoti del residuo idrazinico, sia invece legato al terzo atomo di azoto, si ha la formula di un isomero non ancora conosciuto che potrà chiamarsi

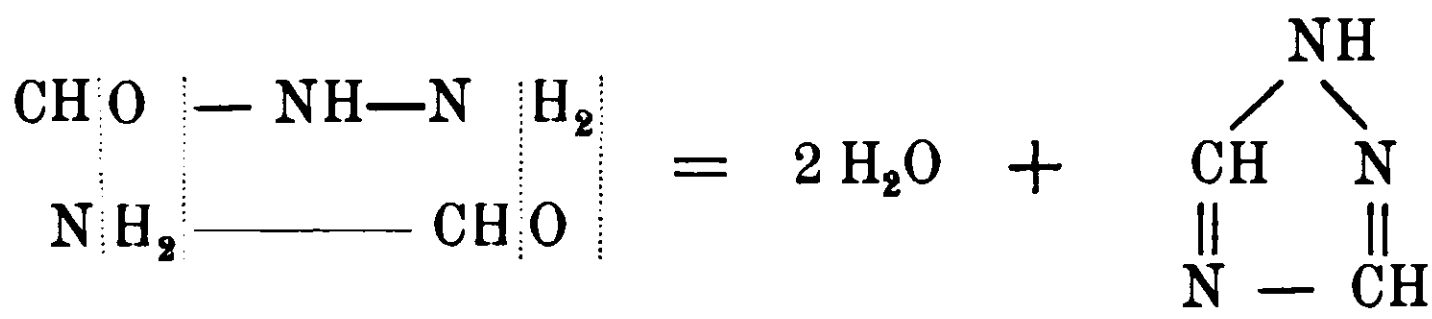
triazolo 1.3.4 o *simmetrico*



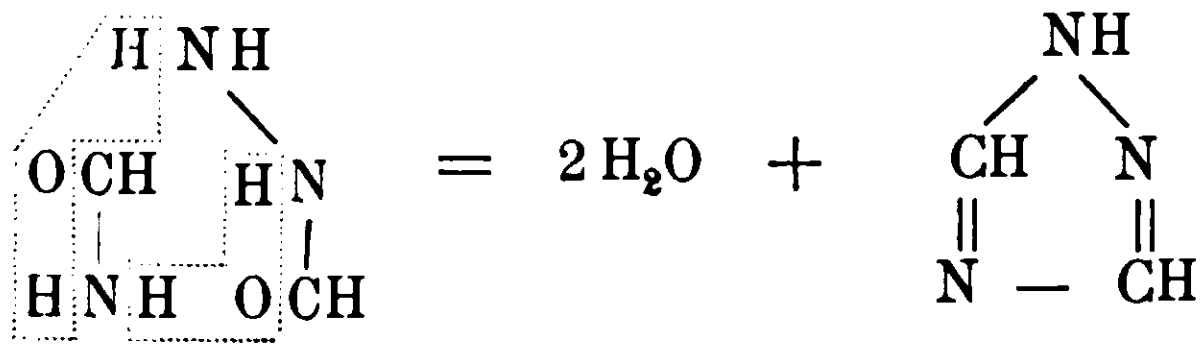
Mentre dei derivati del triazolo 1.2.4 se ne conoscono molti, e svariati sono i metodi coi quali furono ottenuti, invece dei derivati del triazolo 1.3.4 o simmetrico, non se ne conoscono che due i quali furono descritti da M. Freund e cioè l'1-metil e 1-etiltriazolo ottenuti trattando con acqua ossigenata il metil o etilmercaptotriazolo, preparati per eliminazione di acqua dalle corrispondenti

formiltiosemicarbazidi ([1]). Colla presente nota noi descriviamo il feniltriazolo simmetrico ottenuto con un processo semplice il quale oltre che ad indicare un metodo generale di sintesi dei derivati di questa serie, mostra anche la grande relazione di essi coi derivati del triazolo assimetrico.

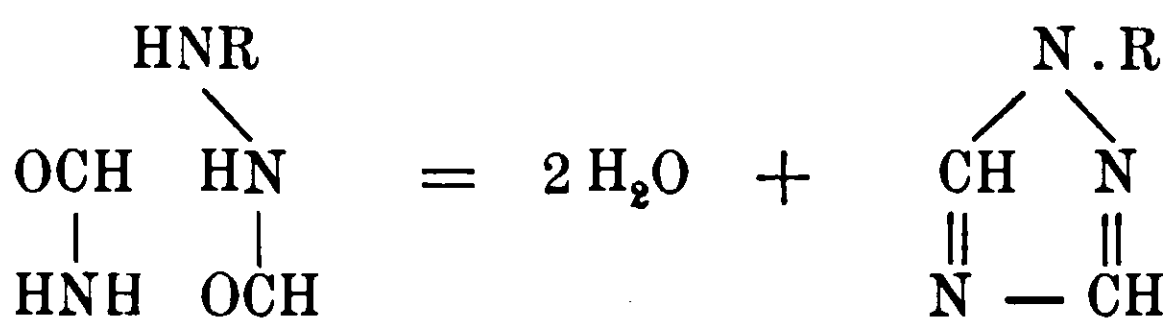
Fra i varî metodi coi quali fu ottenuto il triazolo l'unico che dia subito la sostanza senza nessun passaggio è quello descritto da uno di noi ([2]) che consiste nell'azione della formamide sulla formilidrazide e che fu interpretato con uno dei due seguenti schemi:



oppure:



Quest'ultimo schema dà inoltre ragione della formazione dell'1 feniltriazolo 1.2.4 e degli altri derivati monosostituiti per azione della formamide sui derivati formilici delle idrazine primarie ([3]).



Generalizzando questa reazione con ricerche ancora inedite furono ottenuti in questo laboratorio anche i derivati di e trisostituiti del triazolo 1.2.4.

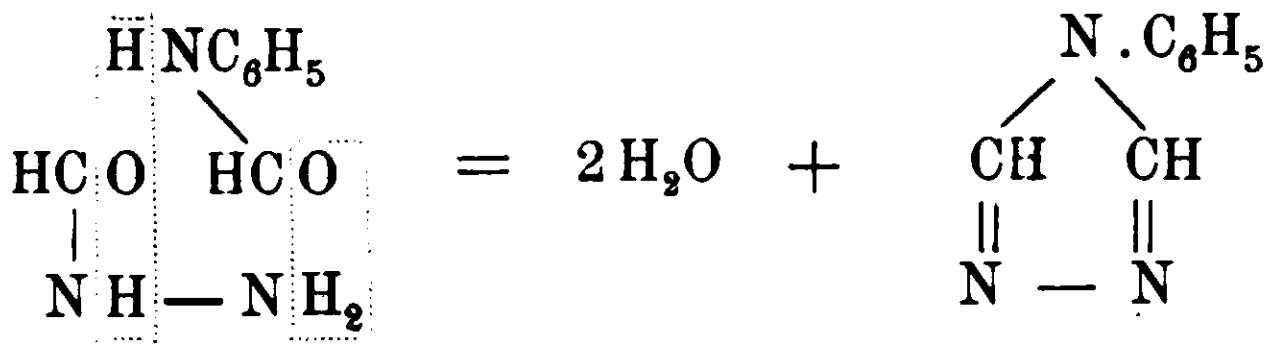
Lo stesso tipo di reazione abbiamo ora trovato che può dare

([1]) Berichte XXIX, 2483.

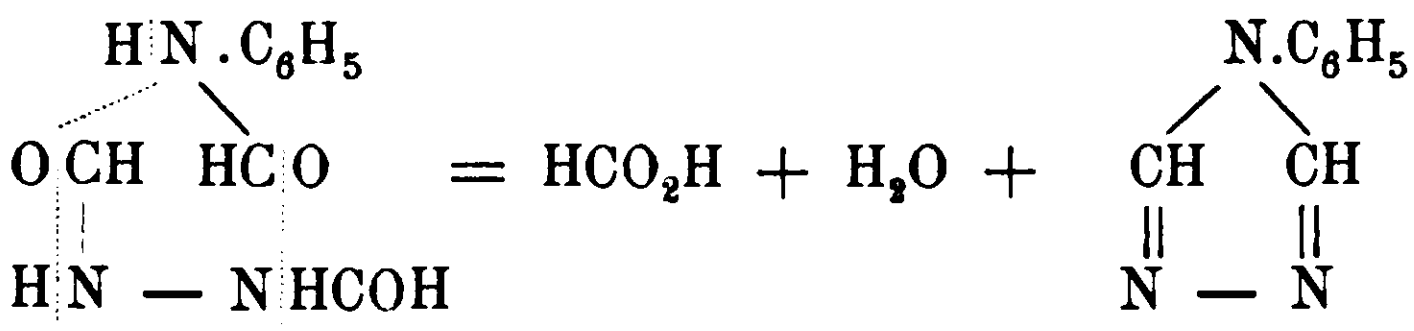
([2]) Pellizzari, Gazz. chim. it., 1894, XXIV, b, 222.

([3]) Pellizzari e Massa, Gazz. chim. it., XXVI, p. 2, 413.

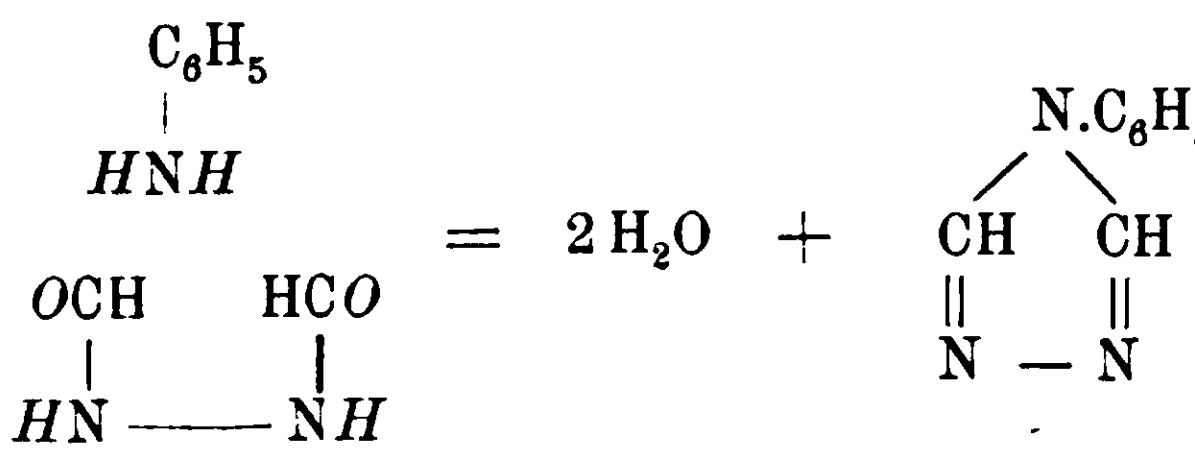
anche i derivati del triazolo simmetrico. Infatti facendo agire la formilidrazide sulla formanilide si è ottenuto il feniltriazolo 1.3.4 e la reazione viene spiegata nel seguente modo:



Si può ottenere con altrettanta facilità lo stesso prodotto facendo agire la diformilidrazide sulla formanilide e in tal caso invece di due molecole di acqua se ne forma una di acido formico e una di acqua



Un terzo modo di formazione del feniltriazolo simm. si può avere, sempre partendo dalla diformilidrazide, per l'azione dell'anilina ed allora si eliminano due molecole di acqua



Benchè il primo modo di formazione partendo da un'amide e da un'idrazide rappresenti la reazione che chiameremo tipo, perchè si presta alla sintesi di qualunque derivato del triazolo sia simmetrico che assimetrico, pure nella pratica può tornare utile partire anche dalle diacidilidrazidi tanto più che uno di noi ha dato metodi semplici per ottenerle [1]. Del resto i tre procedimenti appa-

[1] Pellizzari, Rend. Acc. dei Lincei, vol. VIII, serie 5ª, fasc. 7.

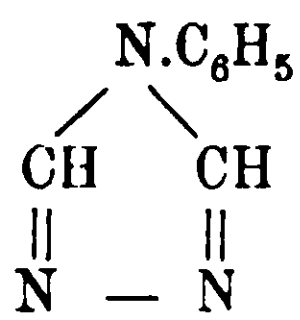
rentemente un po' diversi, poi in sostanza non sono che modificazioni di uno stesso meccanismo di reazione. Anzi invece di considerare le sostanze sopra scritte si può far derivare il feniltriazolo simm. direttamente da una molecola di anilina, una di idrazina e due di acido formico

$$C_6H_5.NH_2 + N_2H_4 + 2\,HCO_2H = 4\,H_2O + C_6H_5.C_2H_2N_3$$

giacchè scaldando insieme queste tre sostanze tanto che si formi in una prima fase della formilidrazide e della formanilide, come se si forma soltanto la diformilidrazide e rimane dell'anilina, si avrà sempre lo stesso prodotto finale. Se poi l'acido formico fosse adoprato in eccesso e si formasse perciò diformilidrazide e formanilide la reazione condurrebbe in ogni modo al feniltriazolo perchè l'eccesso di acido entrato in reazione si eliminerebbe nella seconda fase.

Parte sperimentale.

1. feniltriazolo simm.



1° metodo. Gr. 6 di monoformilidrazide e gr. 12 di formanilide furono scaldati in una bevuta a bagno di acido solforico a 170-180° per circa 5 ore. Si ottenne un liquido chiaro che per raffreddamento, dopo qualche tempo, dà il feniltriazolo cristallino che si può separare spremendolo fra carta per togliere la parte sciropposa. Per avere miglior rendimento abbiamo trovato molto utile far bollire il prodotto a ricadere con soluzione di idrato sodico allo scopo di saponificare specialmente l'anilide rimasta indecomposta, quindi si saturò il liquido con acido carbonico eppoi si tirò a secco e trattando con benzolo bollente si estrasse il feniltriazolo che si purifica cristallizzandolo, prima da poca acqua con un po' di carbone animale, eppoi nuovamente dal benzolo. Il rendimento è buono.

2° metodo. Gr. 11,5 di diformilidrazina e gr. 14,3 di formanilide si scaldarono a 170° per sette ore. Si svilupparono vapori di acido formico e di acqua: le bollicine gassose alla fine erano pochissime e rimase un liquido giallo scuro che dopo due giorni si era rappreso in una massa cristallina. Meglio però è di metterlo subito in una bevuta a bollire con soda per qualche ora e quindi in capsula, tirare a secco dopo di aver saturato l'alcali con anidride carbonica ed estrarre col benzolo. Il rendimento fu di gr. 8.

3° metodo. Quantità equimolecolari di anilina e di diformilidrazide si scaldano per 7 ore a 170° e il prodotto si tratta nel solito modo. Il rendimento non fu verificato; ma certamente i primi due metodi sono da preferirsi.

gr. 0,2705 di sostanza dettero gr. 0,6562 di anidride carbonica e gr. 0,1237 di acqua.

gr. 0,1275 di sostanza dettero 32 cc. d'azoto a 25°,5 e 750 mm.

E in parti centesimali:

	trovato	calcolato
C =	66,13	66,20
H =	5,08	4,82
N =	28,85	28,96

Il feniltriazolo simm. dal benzolo si ha in lunghi aghi e dall'acqua in prismi duri bianchi fusibili a 121°. Scaldato ulteriormente non distilla inalterato ma parzialmente si decompone. È molto solubile nell'acqua e nell'alcool, discretamente nel benzolo e pochissimo nell'etere. Si differenzia dunque molto dal suo isomero assimetrico che fonde a 47°, bolle a 266° è solubilissimo nei comuni solventi fuori che nell'acqua in cui quasi non si scioglie specialmente a freddo. Il dott. Paoletti, che nel laboratorio del prof. U. Mosso, ha fatto delle ricerche sull'azione fisiologica dei due isomeri mi riassume gentilmente i resultati come segue: Il feniltriazolo simm. per qualunque via introdotto nel corpo degli animali (rane, cani) mostra proprietà eccitanti che si manifestano con sussulti, scosse muscolari, convulsioni ed eccessi convulsivi di varia durata ed intensità secondo la dose. Esso spiega un'azione generale che manca al triazolo ed al feniltriazolo assimetrico; poco attivo il primo, deprimente il secondo. Il feniltriazolo simm. merita di pren-

dere posto fra i medicamenti convulsivanti accanto alla stricnina, dalla quale differisce non tanto per il suo comportamento quanto per il suo potere tossico e per il suo meccanismo d'azione. La dose minima mortale è di gr. 0,06 per kil., mentre per il feniltriazolo assim. la dose minima mortale è gr. 0,20.

Il feniltriazolo simm. è indifferente alle carte reattive, ma ha funzioni basiche formando dei sali ben definiti. Col solfato di rame dà un precipitato.

Cloroplatinato di feniltriazolo simm. $(C_8H_7N_3HCl)_2PtCl_4$.

Si ottiene sciogliendo la base nell'acido cloridrico di media concentrazione ed aggiungendo cloruro platinico in eccesso. Si separa in aghetti gialli che si possono cristallizzare dall'acido cloridrico in cui sono discretamente solubili a caldo.

gr. 0,2449 di sostanza dettero per calcinazione gr. 0,0677 di platino.

	trovato %	calcolato
Pt =	27,64	27,80

Tetracloroplatofeniltriazolo simm. $(C_8N_3H_7)PtCl_4$.

Come per i derivati del triazolo 1.2.4 anche per questo si ha la nota reazione di Anderson. Infatti il cloroplatinato normale fatto bollire a lungo in soluzione acquosa diluita perde due molecole di acido cloridrico e dà una polvere gialla amorfa e insolubile che è il tetracloroplatofeniltriazolo.

gr. 0,2161 di sostanza dettero per calcinazione gr. 0,0672 di platino.

	trovato %	calcolato
Pt =	31,09	31,10

Picrato di feniltriazolo simm. $C_8N_3H_7C_6H_3O(NO_2)_3$.

La soluzione acquosa della base trattata con acido picrico dà un abbondante precipitato giallo chiaro, che sciolto nell'alcool bollente cristallizza in aghi sottili gialli fusibili a 169°.

gr. 0,1416 di sostanza dettero 28 cc. di azoto a 28° e 760 mm.

	trovato %	calcolato
N =	22,41	22,46

Genova. Istituto di chimica generale della R. Università.

Derivati monosostituiti del triazolo 1.3.4;

di GUIDO PELLIZZARI e MATTEO BRUZZO.

(Giunta il 2 maggio 1901)

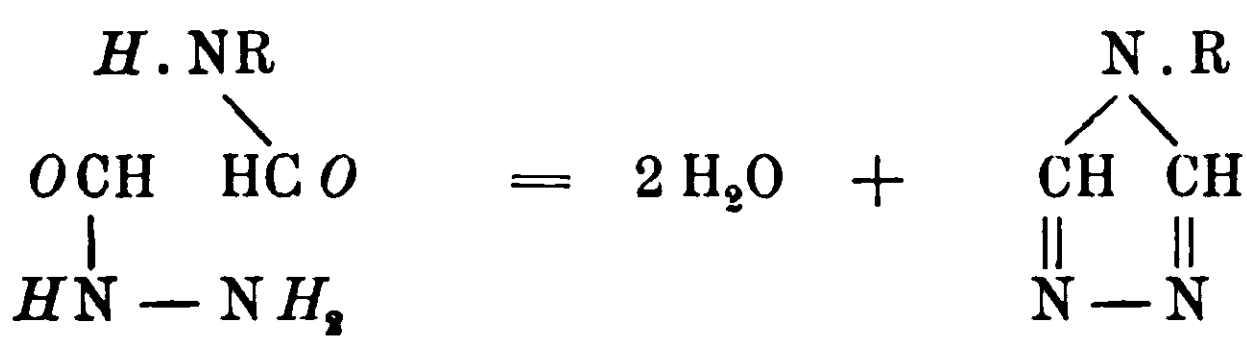
In una nota precedente uno di noi e il D.r Massa descrissero l'1 feniltriazolo 1.3.4 o simmetrico, ottenendolo sia per azione della formanilide sulla formilidrazide, come dalla formanilide o dalla anilina colla diformilidrazide. Noi abbiamo voluto generalizzare il metodo per verificare come si prestasse ad ottenere altri derivati dello stesso tipo e determinare nello stesso tempo quale dei tre procedimenti dava miglior risultato.

I derivati monosostituiti in posizione 1 del triazolo simmetrico si possono derivare da una molecola di un'amina primaria, da una di idrazina e da due di acido formico

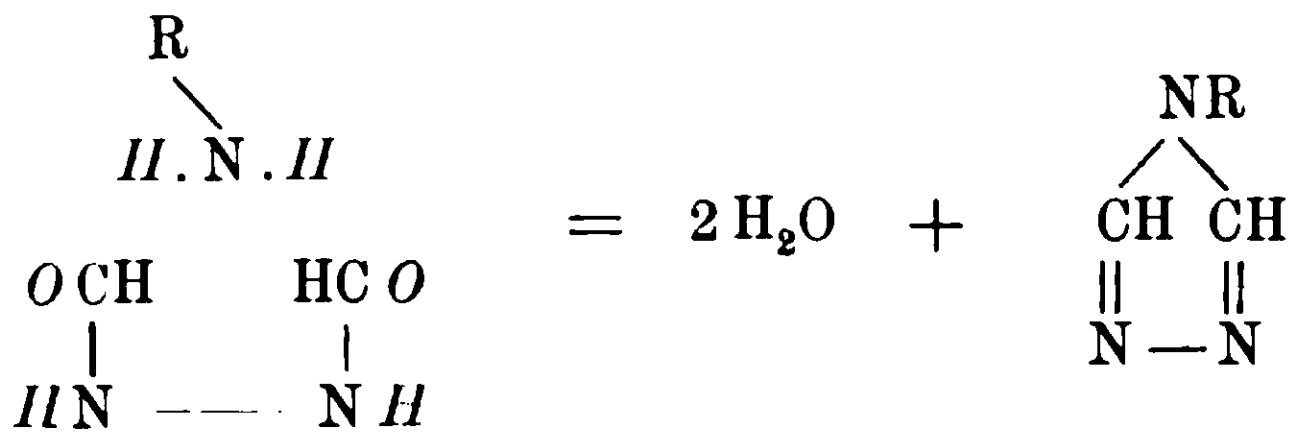
$$R.NH_2 + N_2H_4 + 2\,HCO_2H = 2\,H_2O + R.C_2N_3H_2$$

Praticamente le reazioni si compiono coi derivati formilici delle due basi in tre modi.

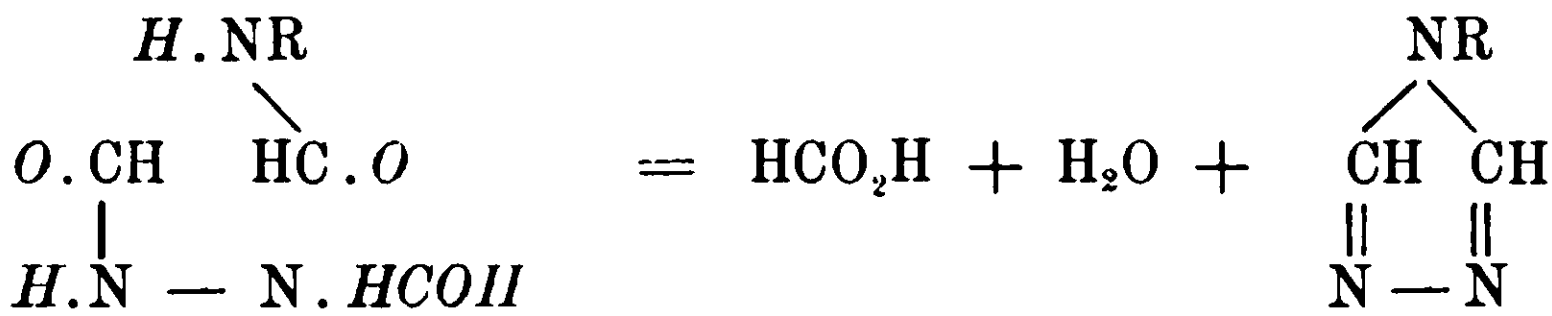
1.° Azione dei derivati formilici delle amine primarie sulla formilidrazide



2.° Azione di un'amina primaria sulla diformilidrazide



3.° Azione del derivato formilico di un'amina primaria colla diformilidrazide, eliminandosi in questo caso una molecola di acido formico e una di acqua giacchè le sostanze adoprate contengono complessivamente i radicali di tre molecole di acido formico invece di due.

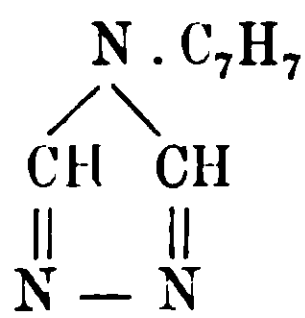


Applicando i tre metodi alla preparazione dei derivati *p* e *o*-toluici e α e β-naftilici abbiamo avuto sempre buoni rendimenti; ma migliore si ha col primo metodo che rappresenta diciamo la reazione tipo, poi col terzo e meno sempre col secondo.

Praticamente troviamo consigliabile il terzo metodo perchè la diformilidrazide si può preparare in grande quantità e molto rapidamente dal solfato di idrazina seguendo il metodo descritto da uno di noi [1].

Parte sperimentale.

1-p.totiltriazolo simm.



1.° Grammi 5,4 di monoformilidrazide e gr. 12 di formil-p.

[1] Rendimenti R. Acc. dei Lincei VIII 1° sem., Serie 5, fasc. 7.

toluidina (pesi equimolecolari) furono scaldati in una bevuta a bagno di acido solforico. Appena le sostanze erano fuse, ciò che avviene a bassa temperatura, comincia la reazione la quale è molto manifesta verso i 130-140°. Dopo due ore si aumentò gradatamente la temperatura fino a 200° e si mantenne così per altre due ore. La massa fusa dapprima poco colorata poi si fece bruna e per raffreddamento solidificò. La purificazione del prodotto non può essere fatta per distillazione perchè si decompone. La cosa migliore è il trattamento prolungato con soda caustica in soluzione acquosa, giacchè in tal modo il triazolo non si altera, mentre quel che ancora può rimanere di derivati formilici dell'idrazina o della toluidina si saponificano e le basi liberate sfuggono nell'ebullizione col vapor d'acqua. Questo trattamento fu fatto in capsula facendo bollire con idrato sodico per un'ora riaggiungendo acqua mano a mano che si evaporava. Il toliltriazolo per raffreddamento cristallizzò in masse giallo chiare. Il prodotto greggio era gr. 10,5 e fu purificato cristallizzandolo dall'acqua bollente e decolorando con un pò di carbone animale.

2.° Gr. 10 di diformilidrazide e gr. 12.1 di p-toluidina furono scaldati per due ore a 150° e siccome a questa temperatura la reazione è poco vivace si scaldò per altre due ore a 200° dopo le quali per raffreddamento il prodotto solidificò. Il trattamento poi fu identico a quello descritto sopra altrochè fu necessario di far bollire con soda per un tempo molto maggiore per scacciare col vapor d'acqua la maggior quantità di toluidina che non aveva reagito. Il prodotto greggio fu di gr. 11,4.

3.° Gr. 12,1 di diformilidrazide e gr. 18,5 di formiltoluidina si scaldarono gradatamente fino a 160° e si mantenne questa temperatura per due ore, poi per altre due ore a 200°. Il prodotto trattato nel solito modo dette gr. 11,4 di toliltriazolo greggio.

Riassumendo i rendimenti della sostanza greggia:

1°	metodo:	rendimenti	73	per %	del teoretico
2°	„	„	63	„	„
3°	„	„	68	„	„

L' 1.p-totiltriazolo simm. cristallizzato dall' acqua è in pagliette bianche lucenti che contengono una molecola e mezza di acqua di

cristallizzazione che perdono anche nell' essiccatore ma la riprendono esattamente, benchè un pò lentamente, all' aria. Coll' acqua di cristallizzazione fonde a 83° e anidro fonde a 116°.

gr. 0,2590 di sostanza tenuta all' aria persero nella stufa a 80° tutta l'acqua di cristallizzazione e cioè gr. 0,0379.

trovato %	calcolato per $C_9H_9N_3, 1\,^1/_2\,H_2O$
14,64	14,62

Per brevità omettiamo le altre determinazioni che portarono allo stesso resultato, lasciando la sostanza nell' essiccatore fino a peso costante e controllando la ripresa di acqua all'aria pure fino a peso costante.

gr. 0,1827 di sostanza anidra dettero 40,1 cc. d' azoto a 12° e 760 mm.

gr. 0,220 di sostanza anidra dettero gr. 0,5463 di anidride carbonica e gr. 0,1192 di acqua.

E su 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_9H_9N_3$
C =	67,72	67,92
H =	6,02	5,66
N =	26,27	26,41

È solubilissimo nell'alcool e nel cloroformio, assai nella benzina e nell' etere, poco nell' acqua e nella ligroina. Cogli acidi salifica sciogliendosi facilmente e cogli alcali riprecipita.

Cloroplatinato di p.toliltriazolo simm. $(C_9H_9N_3 . HCl)_2PtCl_4$

Si ottenne sciogliendo la base nell' acido cloridrico concentrato a leggero calore e quindi, quando era ancora calduccio, aggiungendo cloruro di platino. Cristallizzò in lamine aranciate splendenti che non hanno un punto di fusione netto ma si decompongono verso 215-220°.

gr. 0,4009 di sostanza per calcinazione dettero gr. 0,1076 di platino.

	trovato %	calcolato
Pt =	26,83	26,84

Tetracloroplatoparatoliltriazolo simm. $(C_9H_9N_3)_2PtCl_4$.

Il cloroplatinato normale sciolto nell'acqua bollente, si decompone secondo la nota reazione di Anderson e si trasforma in una polvere gialla amorfa, insolubile che contiene in meno due molecole di acido cloridrico.

gr. 0,3605 di sostanza dettero per calcinazione gr. 0,1096 di platino.

	trovato %	calcolato
Pt =	30,40	29,69

Una seconda analisi portò allo stesso risultato, ossia un leggero eccesso in platino, cosa spiegabile essendo un prodotto impurificabile per la sua insolubilità.

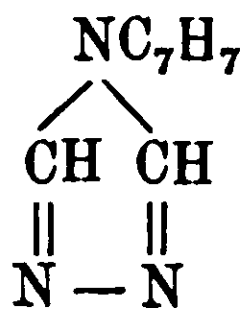
Picrato di p.toliltriazolo simm. $C_9H_9N_3, C_6H_3O(NO_2)_3$

Si ottiene sciogliendo la base in acqua calda e quindi si aggiunge l'acido picrico. È discretamente solubile nell'acqua e meglio nell'alcool dal quale cristallizza in aghi sottili, gialli, setacei fusibili a 172°.

gr. 0,2117 di sostanza dettero 40,2 cc. d'azoto a 15°,1 e 758 mm.

	trovato %	calcolato
N =	21,82	21,70

1.o-toliltriazolo simm.



1.° gr. 5,3 di monoformilidrazide e gr. 12 di formo-ortotoluide

furono scaldati in una bevuta a bagno di acido solforico. A 150° si ebbe una reazione vivace e si mantenne così per tre ore, poi s'innalzò la temperatura fino a 200° per altre due ore. La miscela prima rosso chiara divenne poco a poco bruna e per raffreddamento si fece densa senza però solidificare. Il prodotto fu trattato in capsula con soda facendo bollire per ciroa tre ore ed aggiungendo acqua mano a mano che evaporava, poi si saturò la soda con anidride carbonica si tirò a secco e si estrasse ripetutamente col benzolo a caldo. Evaporato il benzolo il prodotto fu cristallizzato da poca acqua impiegando il carbone animale per decolorare. Il tolil-triazolo greggio ottenuto era gr. 10.

2.° gr. 5 di diformilidrazide e gr. 6,05 di *o*-toluidina furono scaldati prima per tre ore a 150° eppoi per altre tre ore a 200°. Il prodotto che non era cristallino, ma denso sciroppo rosso bruno, fu fatto bollire per circa sei ore in capsula con soda eppoi estratto e purificato nel modo sopra esposto. Il rendimento fu gr. 4,65.

3.° gr. 10 di diformilidrazide e gr. 15,34 di formiltoluidina furono scaldati a 170° finchè la reazione essendo apparentemente diminuita si portò la temperatura a 200° mantenendola così per un'altra ora. Il prodotto fu trattato per tre ore con soda dopo di che si fece passare anidride carbonica, si tirò a secco e si estrasse il prodotto nel solito modo e se ne ebbero gr. 12.

Riassumendo si ebbe col

1°	metodo	un rendimento del	71	p. %	del teoretico
2°	„	„	51	„	„
3°	„	„	66	„	„

L' 1-*o*-toliltriazolo simm. per lenta cristallizzazione dall'acqua si ottiene in prismi grossetti incolori fusibili a 104°. Quando non è ben purificato ossia sempre un pò colorato i cristalli sono molto più grossi.

gr. 0,2106 di sostanza dettero gr. 0,5263 di anidride carbonica e gr. 0,1010 di acqua;

gr. 0,1963 di sostanza dettero 44 cc. d'azoto a 19°,2 e 753 mm.

E su 100 parti:

	trovato	calcolato
C =	68,15	67,92
H =	5,32	5,66
N =	25,93	26,41

È solubilissimo nell'alcool e nel cloroformio, assai solubile anche a freddo nell'acqua e nel benzolo e discretamente nell'etere. Negli acidi si scioglie formando dei sali solubili e con potassa concentrata riprecipita.

Cloroplatinato di o-toliltriazolo simm. non si riuscì ad averlo puro, giacchè un poco si trasforma nel composto con due molecole in meno di acido cloridrico anche preparandolo in soluzione di acido concentrato e freddo e lavandolo sempre con acido concentrato. Il risultato analitico come anche l'aspetto dimostra la parziale trasformazione.

gr. 0,357 di sostanza seccata all'aria dettero per calcinazione gr. 0,1016 di platino.

	trovato %	calcolato per $((C_9H_9N_3HCl)_2PtCl_4$	calcolato per $(C_9H_9N_3)_2PtCl_4$
Pt =	28,45	26,84	29,69

Tetracloroplatotoliltriazolo simm. $(C_9H_9N_3)_2PtCl_4$.

Si ottiene sciogliendo la base in molta acqua leggermente cloridrica, quindi si aggiunge cloruro di platino e si fa bollire per poco tempo. Si depone come polvere giallo-chiara insolubile.

gr. 0,5059 di sostanza dettero gr. 0,1504 di platino.

	trovato %	calcolato
Pt =	29,72	29,69

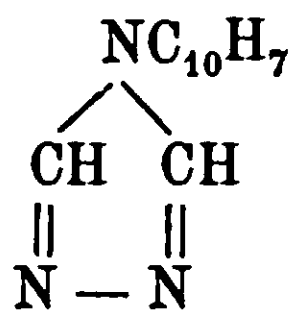
Picrato di o-toliltriazolo simm. $C_9H_9N_3, C_6H_3O(NO_2)_3$.

Si ottiene come precipitato giallo aggiungendo acido picrico alla soluzione acquosa della base. Essendo assai solubile nell'alcool e discretamente nell'acqua fu cristallizzato dall'alcool acquoso e si ebbe in sottili aghi fusibili a 174°.

gr. 0,1856 di sostanza dettero 34,7 cc. di azoto a 20° e 755 mm,

	trovato p. %	calcolato
N =	21,63	21,70

1.α-naftiltriazolo simm.



1.° Gr. 3,7 di monoformilidrazide e gr. 10,5 di formil-α-naftilamina si scaldarono per un'ora a 150° quindi, lo sviluppo di bollicine di vapor d'acqua essendo diminuito, si innalzò la temperatura a 200° mantenendola così per un'altra ora: la miscela fusa, dapprima bruno-chiara, si fece infine assai scura e il prodotto per raffreddamento cristallizzò parzialmente. Si trattò con acido cloridrico diluito in capsula facendo bollire per molto tempo e così si separò una sostanza resinosa nera. Il liquido cloridrico fu reso fortemente alcalino con soda e si fece bollire come al solito per scacciare col vapor d'acqua la naftilamina che vi poteva essere; indi si estrasse il naftiltriazolo col benzolo in un imbuto a rubinetto. La soluzione benzilica fu fatta bollire con carbone animale quindi filtrata ed evaporata lasciò il prodotto greggio semifluido che era gr. 6,6 e che poi col riposo cristallizzò e venne purificato cristallizzandolo da poco benzolo.

2.° Gr. 8 di diformilidrazide e gr. 13 di naftilamina furono scaldati per un'ora a 150° eppoi per altre due ore a 200°. Il prodotto che era molto scuro e non cristallizzava, fu fatto bollire per un'ora con acido cloridrico diluito e così si tolse una parte resinosa, nera, insolubile. La soluzione resa fortemente alcalina fu fatta bollire in capsula per quattro ore e quindi si estrasse il naftiltriazolo colla benzina. Così greggio era gr. 8,4, ma le impurezze erano assai, perchè rimaneva come olio giallo bruno che non cristallizzò. Per purificarlo si fece il picrato (l'α-naftilamina non dà picrato) trattando la sostanza con poco acido cloridrico per scioglierla e quindi con acido picrico. Raccolto questo sale si trattò a caldo con soda per liberare il naftiltriazolo e si estrasse ripe-

tutamente con benzolo in un imbuto a rubinetto. La soluzione benzolica essendo un pò colorata fu fatta bollire con carbone animale quindi filtrata ed avaporata quasi fino a scacciare tutto il solvente. Rimase un olio denso che poi cristallizzò e i cristalli raccolti furono poi ricristallizzati da pochissimo benzolo.

3.° Gr. 5 di diformilidrazide e gr. 9,7 di formil-α-naftilamina si scaldarono a 160° e quando dopo un'ora lo sviluppo di bollicine di vapore dalla massa fusa era molto diminuito si scaldò per altre due ore a 200°. Il prodotto era scurissimo e per raffreddamento cristallizzò parzialmente. Fu trattato con acido cloridrico facendo bollire per due ore e per filtrazione si separò della resina bruna. Il liquido si trattò con soda in eccesso e si fece bollire in capsula per molto tempo indi si estrasse il prodotto con benzolo. Si ebbe un olio giallo-bruno che non cristallizzava (gr. 6,05) ed allora si trasformò in picrato eppoi si ricavò il naftiltriazolo nel modo suesposto.

Riassumendo si ebbe di prodotto greggio, in questo caso assai impuro, col:

1°	Metodo	rendimento	63	per %	del teoretico
2°	„	„	48	„	„
3°	„	„	54	„	„

La purificazione fu fatta con ripetute cristallizzazioni dal benzolo fino ad avere dei cristalli bianchi fusibili a 120°.

gr. 0,2012 di sostanza dettero gr. 0,5458 di anidride carbonica e gr. 0,0842 di acqua;

gr. 0,2032 di sostanza dettero 38,2 cc. d'azoto a 24°,2 e 758 mm.

E su 100 parti:

	trovato	calcolato
N =	21,79	21,54
C =	74,22	73,85
H =	4,64	4,61

L'α-naftiltriazolo simm. è solubilissimo nel benzolo, nel cloroformio e nell'alcool, discretamente nell'etere, pochissimo nella ligroina e nell'acqua.

Si scioglie negli acidi e riprecipita colla potassa.

Il *cloroplatinato normale* non può ottenersi puro perchè anche in soluzione di acido cloridrico concentrato si trasforma parzialmente in

Tetracloroplato α-naftiltriazolo simm. $(C_{12}H_9N_3)_2 PtCl_4$.

Che si può ottenere meglio impiegando acqua leggermente cloridrica per sciogliere la base quindi si aggiunge cloruro di platino e si fa bollire. È una polvere gialla amorfa insolubile.

gr. 0,1486 di sostanza dettero gr. 0,0384 di platino.

	trovato %	calcolato
Pt =	26,51	26,82

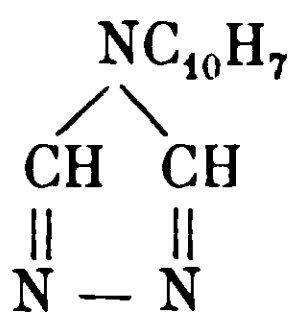
Picrato di α-naftiltriazolo simm. $C_{12}H_9N_3, C_6H_3O(NO_2)_3$.

Si preparò dal prodotto greggio e si cristallizzò ripetutamente dall'alcool fino a punto di fusione costante che è 164°. È assai solubile nell'alcool, meno nell'etere.

gr. 0,1285 di sostanza dettero 22,3 cc. d'azoto a 23° e 756 mm.

	trovato %	calcolato
N =	19,89	19,85

1.β-naftiltriazolo simm.



1.° Gr. 4 di monoformilidrazide e gr. 13,5 di formil-β-naftilamina si scaldarono a 150° per due ore eppoi a 200° per un'altra ora. Il prodotto ottenuto per raffreddamento cristallizzò parzialmente; si trattò con acido solforico diluito facendo bollire per due ore a ricadere quindi per raffreddamento si separò del solfato di β-naftilamina che è poco solubile, mentre il β-naftiltriazolo rimasto in

soluzione si liberò con soda, si raccolse e si cristallizzò dal benzolo.

2.° Gr. 8 di diformilidrazide e gr. 13 di β-naftilamina si scaldarono come nel 1° caso e si ottenne anche qui una discreta quantità di prodotto.

3.° Gr. 14 di diformilidrazide e gr. 19 di formil-β-naftilamina scaldati a 150° reagirono attivamente con forte svolgimento di vapori. La reazione dopo poco più di un' ora accennando a diminuire fu aumentata la temperatura a 200° mantenendola per un'altra ora circa. La massa prima scura assunse infine un color giallo chiaro e per raffreddamento cristallizzò parzialmente. Fu trattato con acido solforico eppoi nel modo solito.

Per questo derivato non fu fatta una valutazione del rendimento. La purificazione si fa bene per cristallizzazione dal benzolo e si ottiene così il β-naftiltriazolo in minutissimi cristalli fusibili a 160°.

gr. 0,161 di sostanza dettero gr. 0,4381 di anidride carbonica e gr. 0,0645 di acqua;

gr. 0,1818 di sostanza dettero 33,5 cc. d'azoto a 21°,5 e 755 mm.

E su 100 parti:

	trovato	calcolato
C =	74,21	73,85
H =	4,45	4,61
N =	21,13	21,54

È molto solubile nell' alcool, discretamente in benzolo e cloroformio, pochissimo nell'etere, nell'acqua e nella ligroina. Si scioglie negli acidi e riprecipita colla potassa.

Il *cloroplatinato normale* non potemmo ottenerlo puro perchè si trasforma parzialmente in

Tetracloroplato β-naftiltriazolo simm. $(C_{12}H_9N_3)_2PtCl_4$.

Si ottiene subito sciogliendo la base in acqua cloridrica aggiungendo cloruro platinico e facendo bollire. È una sostanza gialla chiara insolubile.

gr. 0,2786 di sostanza dettero per calcinazione gr. 0,0741 di platino.

	trovato p. %	calcolato
Pt =	26,56	26,82

Picrato di β-naftiltriazolo simm. $C_{12}H_9N_3$, $C_6H_3O(NO_2)_3$.

Si ottiene come abbondante precipitato giallo aggiungendo acido picrico ad una soluzione cloridrica della base. Cristallizzato dall'alcool acquoso si ha in piccolissimi aghi fusibili a 205°.

gr. 0,1855 di sostanza dettero 31,5 cc. d'azoto a 20° e 755 mm.

	trovato p. %	calcolato
N =	19,70	19,85

Ecco un confronto fra i punti di fusione di questi derivati del triazolo 1.3.4 da noi ottenuti, con i corrispondenti prodotti del triazolo 1.2.4 descritti da Pellizzari e Massa [1].

	1.3.4	1.2.8
p.toliltriazolo	83°	67°
o-toliltriazolo	104°	45°
α-naftiltriazolo	120°	99°
β-naftiltriazolo	160°	111°

Istituto di chimica generale della R. Università di Genova.

[1] Estr. dalla Gazz. Chimica Ital., t. XXVI, parte II, 1896.

Derivati trisostituiti del triazolo 1.3.4;

di GUIDO PELLIZZARI e ANTONIO ALCIATORE.

(*Giunta il 2 maggio 1901*).

Del triazolo 1.3.4 o simmetrico, non si conoscevano fino ad ora che alcuni derivati monosostituiti in posizione 1, due con radicale grasso ottenuti da M. Freund [1] e cinque con radicale aromatico preparati in questo laboratorio [2]. Scopo del presente lavoro fu la sintesi di derivati trisostituiti e precisamente

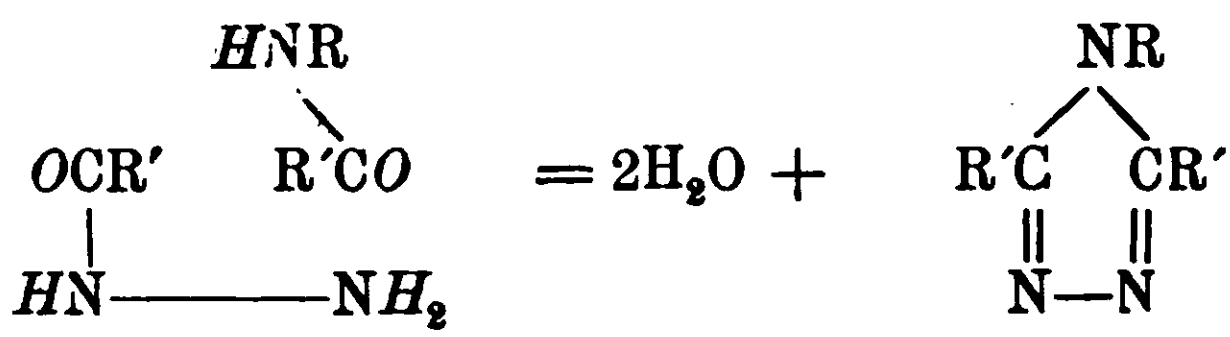
1fenil-2.5dimetiltriazolo simm.
1*o*-tolil-2.5dimetiltriazolo „
1*p*-tolil-2.5dimetiltriazolo „
1.2.5trifeniltriazolo „

Per ottenere questi prodotti ci siamo serviti della reazione colla quale fu ottenuto il feniltriazolo simm. (l. c.), adoperando in luogo dei derivati formilici dell'idrazina e dell'amma primaria i derivati di acidi superiori.

Anche in questo caso possiamo dire che i derivati trisostituiti del triazolo simm. si possono considerare come la condensazione di una molecola di amina, una di idrazina e due di acido per eliminazione di due molecole d'acqua

$$R.NH_2 + N_2H_4 + 2R'.CO_2H = 2H_2O + R(C_2N_3)R'_2$$

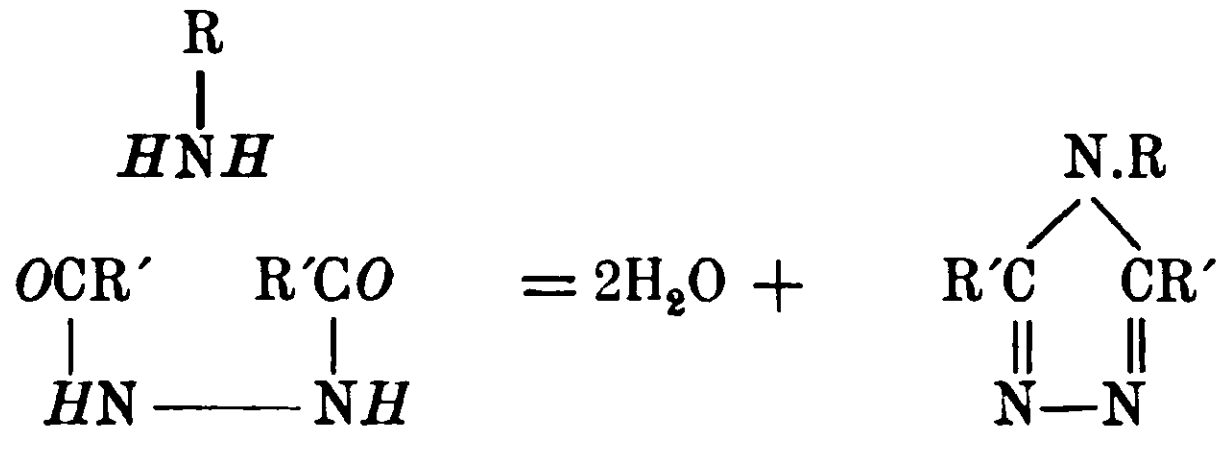
Praticamente la reazione si compie prendendo i derivati acidilici dell'amma primaria e della idrazina.



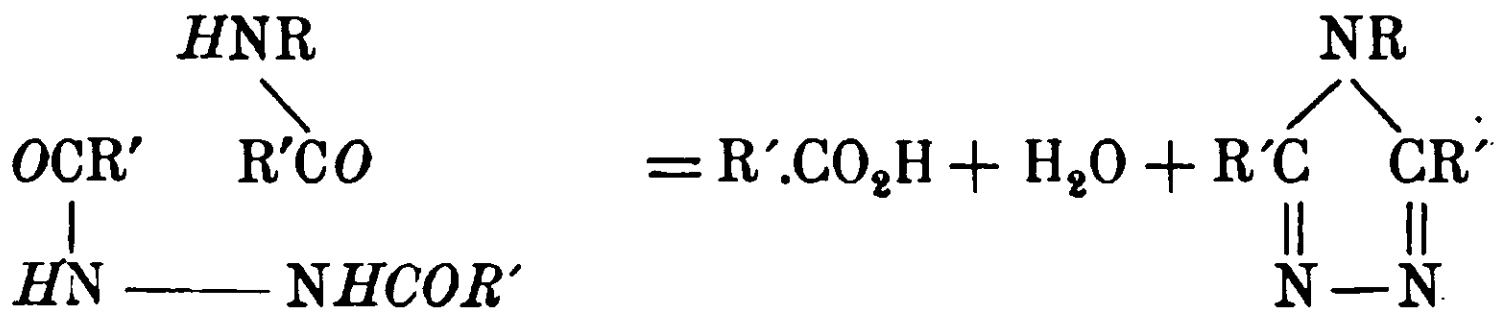
(1) Berichte, vol. XXIX, pag. 2488-8486.

(2) Vedi le due note precedenti. Pellizzari e Massa; Pellizzari e Bruzzo.

Un secondo metodo consiste nel far reagire le diacidilidrazidi sull'amina e in tal caso il meccanismo della reazione è chiaramente spiegato dal seguente schema



Prendendo poi una diacidilidrazide ed il derivato acidilico della amina si arriva allo stesso prodotto ma coli' eliminazione di una molecola di acido e una di acqua invece di due di acqua.



Un quarto modo sarebbe nel fare agire la diacetilanilina sulla idrazina. Però è da notare che i prodotti presi, possono, prima di reagire nel senso espresso dalle formule, modificarsi formando per doppia decomposizione, altri prodotti che però saranno sempre tra quelli considerati in una dei quattro procedimenti contemplati; così per esempio è certo che dalla diacetilanilina e idrazina si formerà della mono o della diacetilidrazide, rimanendo quindi della acetanilide o della anilina.

È questa anzi la ragione per la quale il metodo non è praticamente applicabile alla produzione di triazoli sostituiti con tre radicali differenti ed in posizione determinata, giacchè partendo da idrazidi ed amidi derivati da acidi diversi, nella reazione può avvenire uno scambio parziale dei radicali acidi ed allora si formerebbero vari isomeri triazolici la cui separazione sarebbe difficile.

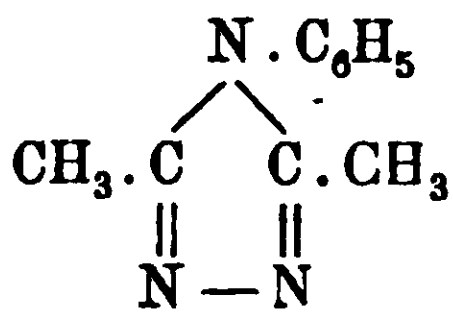
I procedimenti indicati, non essendo in sostanza che modificazioni di uno stesso concetto generale di reazione, non abbiamo creduto necessario eseguirli tutti per ciascun caso, ed abbiamo preferito quei due che si eseguiscono colle diacidilidrazidi per la

facilità colla quale queste si possono preparare direttamente dal solfato d'idrazina ([1]).

I rendimenti furono sempre assai scarsi e la ragione sta nel fatto che tanto le mono come le diacidilidrazidi dànno per conto loro derivati tetrazolinici ([1]).

Parte Sperimentale.

1Fenil-2.5dimetiltriazolo simm.



Descriviamo prima il metodo che ci dette il miglior resultato: gr. 10 di diacetilidrazide e gr. 11,6 di acetanilide furono messi in una storta tubulata e scaldati a bagno di sabbia.

Il riscaldamento si regolava in modo che dalla massa fusa si vedessero sempre svilupparsi delle bollicine di vapore, la cui temperatura era segnata da un termometro adattato alla tubulatura della storta. Il calore della massa fusa prima giallo, andò sempre più scurendosi, i vapori sviluppatisi erano di reazione acida. Dapprima distillarono acqua, acido acetico, e un pò di acetanilide trasportata dal vapor d'acqua.

Aumentando infine la temperatura fino a distillare tutto il prodotto si raccolse separatamente la porzione che passa oltre i 260^0 che contiene il fenildimetiltriazolo. L'operazione durò in tutto quattro ore e mezzo. Il prodotto distillato fu sciolto in acqua bollente e per raffreddamento si separarono delle lamine madreperlacee fusibili a 115^0 che erano di acetanilide che non aveva preso parte alla reazione. La soluzione acquosa liberata più che era possibile dall'acetanilide per concentrazione, fu poi fatta bollire a ricadere per qualche ora con soda e un po' di alcool; quindi saturato l'alcali con anidride carbonica si tirò a secco e si estrasse con alcool forte il fenildi-

([1]) Rendiconti R. Acc. Lincei, vol. VIII, 1° sem., serie 5ª, fasc. 7.

metiltriazolo. Esso venne decolorato con carbone animale eppoi cristallizzato dal benzolo. Il rendimento fu molto scarso e cioè di gr. 1,60. Per ottenere il fenildimetiltriazolo dalla diacetilidrazide e analina abbiamo preso gr. 4 della prima e gr. 3,20 della seconda, che messi in una storta furono scaldati come nella reazione precedente e del distillato non si tenne conto che della porzione passata oltre i 260°, trattandola nel modo suesposto.

Il rendimento fu piccolissimo e quindi questo procedimento non è consigliabile.

Quantità equimolecolari di monoacetilidrazide ed acetanilide fatte reagire nello stesso modo ci condussero pure alla formazione dello stesso prodotto.

L'1fenil-2.5dimetiltriazolo simm. cristallizzato dal benzolo si ottiene in piccoli aghetti bianchi serici fusibili a 237°.

Gr. 0,2330 di sostanza dettero gr. 0,5935 di anidride carbonica e gr. 0,1323 di acqua.

Gr. 0,1507 di sostanza dettero 31,1 cc. di azoto a 16°,5 e 754 mm.

E su 100 parti:

	trovato	calcolato
C =	69,44	69,36
H =	6,30	6,35
N =	24,24	24,27

È solubilissimo nell'alcool e nel cloroformio, assai solubile nell'acqua e nel benzolo, meno nell'etere e poco nella ligroina. È solubile negli acidi minerali e riprecipita con potassa concentrata. Scaldato sulla lamina di platino o in tubetto di vetro si mostra volatile.

Cloroplatinato di 1fenil-2.5dimetiltriazolo simm. $(C_{10}H_{11}N_3 . HCl)_2 PtCl_4$. Sciogliendo la base in acido cloridrico concentrato ed aggiungendo cloruro platinico si separò in cristalli giallo-aranciati che furono raccolti e lavati prima con acido cloridrico concentrato eppoi con poco alcool.

Cristallizzato dall'acido cloridrico si ha in aghetti riuniti a ciuffo che fondono decomponendosi a 256°-257°.

Gr. 0,5584 di sostanza dettero gr. 0,1431 di Platino.

	trovato %	calcolato %
Pt =	25,62	25,69

La soluzione acquosa di questo cloroplatinato bollita anche per diverso tempo non dette nessun precipitato che indicasse la formazione di un composto secondo la reazione di Anderson.

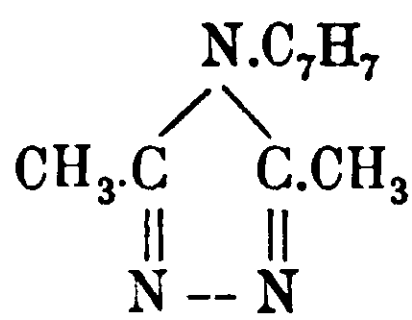
Picrato di 1fenil-2.5dimetiltriazolo simm. $(C_{10}H_{11}N_3)\ C_6H_3O(NO_2)_3$. La soluzione acquosa della base trattata con acido picrico precipita in fiocchi gialli i quali cristallizzati dall'acqua o meglio dall'alcool dànno dei bei cristalli gialli allungati di discreta grandezza fusibili a 175°.

Gr. 0,1579 di sostanza dettero 29 cc. di azoto a 24°,1 e 760 mm.

E su 100 parti:

	trovato	calcolato
N =	21,09	20,94

1.o.totil-2.5dimetiltriazolo simm.



Questa sostanza fu preparata soltanto col seguente metodo:

Gr. 15 di diacetilidrazide e gr. 19,2 di aceto-*o*-toluide furono scaldati in una storta a bagno di rena in modo che si avesse sempre un regolare sviluppo di bollicine dalla massa fusa. Un termometro immerso nei vapori che distillavano ci indicò che prima passava del vapor d'acqua eppoi dell'acido acetico. Incalzando col riscaldamento distillavano altri prodotti e si tenne conto soltauto di ciò che passava oltre i 200°. Quest'ultima porzione riunita a quella poca di sostanza che era rimasta nella storta venne portata in un bicchiere sciogliendola in poco alcool e quindi si aggiunse acqua, si scacciò l'alcool e per raffreddamento si separò dell'acetotoluide che non aveva reagito. Concentrando la soluzione si aggiunse poi della potassa, la quale precipitò il totildimetiltriazolo che raccolto sul filtro e cristallizzato poi dal benzolo si ebbe in cristallini bianchi fusibili a 168°.

Gr. 0,2400 di sostanza dettero gr. 0,6207 di anidride carbonica e gr. 0,1498 di acqua.

Gr. 0,1427 di sostanza dettero 27,5 cc. di azoto a 16°,5 e 754 mm.

E su 100 parti:

	trovato	calcolato
C =	70,50	70,58
H =	6,91	6,95
N =	22,53	22,45

È solubilissimo nell'acqua, nell'alcool e nel cloroformio, assai solubile nel benzolo, discretamente nell'etere e un po' meno nella ligroina. Scaldato in un tubettino si volatilizza facilmente. Sciolto negli acidi riprecipita con potassa concentrata in cui è poco solubile.

Cloroplatinato di o-totil-2.5dimetiltriazolo simm. $C_{11}H_{13}N_3HCl)_2PtCl_4$. Si ottiene aggiungendo cloruro di platino alla soluzione della base in poco acido cloridrico concentrato. Cristallizzato dall'acido cloridrico si ebbe in aghi di discreta grossezza raggruppati a ciuffo e fusibili con decomposizione a 244°-245°.

Gr. 0,4367 di sostanza dettero per calcinazione gr. 0,1089 di platino.

	trovato %	calcolato %
Pt =	24,93	24,77

Tetracloroplato-o-tolil-2.5dimetiltriazolo simm. $(C_{11}H_{13}N_3)_2\ PtCl_4$. Si ottiene dal cloroplatinato normale per eliminazione di due molecole di acido cloridrico, facendolo bollire per circa mezz'ora in soluzione acquosa diluita. È una polvere amorfa giallo-chiara insolubile nell'acqua, che si decompone verso 255°.

Gr. 0,4528 di sostanza dettero per calcinazione gr. 0,1234 di platino.

	trovato %	calcolato %
Pt =	27,25	27,32

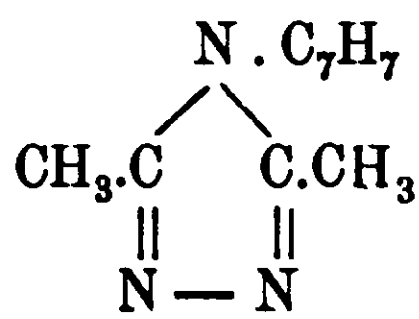
Picrato di o-tolildimetiltriazolo simm. $(C_{11}H_{13}N_3)\ C_6H_3O(NO_2)_3$. Si ottiene come precipitato giallo aggiungendo acido picrico ad una

soluzione acquosa della base. Cristallizzato dall'alcool si ebbe in bellissimi cristalli aghiformi fusibili a 164°.

Gr. 0,1565 di sostanza dettero 27,8 cc. di azoto a 24° e 759 mm.

	trovato %	calcolato %
N =	20,37	20,24

1p.Totil-2.5dimetiltriazolo simm.



Gr. 10 di diacetilidrazide e gr. 12,8 di aceto *p*-toluide furono scaldati in storta tubulata a bagno di rena in modo che dalla massa si svolgevano numerose bollicine di vapore d'acqua che si condensava poi nella tubulatura della storta.

Aumentando il riscaldamento distillò anche dell'acido acetico e infine altri prodotti secondari insieme ad un po' di acetotoluide che non aveva reagito. Un termometro immerso nei vapori segnò dapprima 100° circa per quasi un'ora, poi innalzando la temperatura gradatamente andò a 250° impiegando altre tre ore: a questo punto si cessò il riscaldamento, avendo in complesso la reazione durato quattro ore. Il prodotto rimasto nella storta era bruno e solido: fu portato in una capsula sciogliendolo a caldo in poco alcool, quindi si aggiunse acqua, si evaporò l'alcool e per concentrazione si separò molta acetotoluide. Le acque madri ridotte a piccolo volume separarono il totildimetiltriazolo per aggiunta di potassa. Fu cristallizzato dal benzolo e si ebbe in minutissimi aghi fusibili a 228°.

Gr. 0,2497 di sostanza dettero gr, 0,6458 di anidride carbonica e gr. 0,1550 di acqua.

Gr. 0,1480 di sostanza dettero 28,1 cc. di azoto a 16,°3 e 759 mm.

E su 100 parti:

	trovato	calcolato
C =	70,52	70,58
H =	6,88	6,95
N =	22,36	22,45

È solubilissimo nell'acqua, nell' alcool e nel cloroformio, un po' meno nel benzolo e nell'etere e pochissimo nella ligroina.

Tetracloroplato.p.tolil-2-5dimetiltriazolo simm. $(C_{11}H_{13}N_3)_2\ PtCl_4$. Sciolta la base nell' acido cloridrico concentrato per aggiunta di cloruro di platino non si ebbe il cloroplatinato normale, ma anche concentrando rimase un sciroppo che non cristallizzava.

Aggiungendo acqua e facendo bollire si ottenne una polvere gialla insolubile che corrisponde alla formula soprascritta. Fonde decomponendosi fra 250°-254°.

Gr. 0,3845 di sostanza dettero per calcinazione gr. 0,1055 di platino.

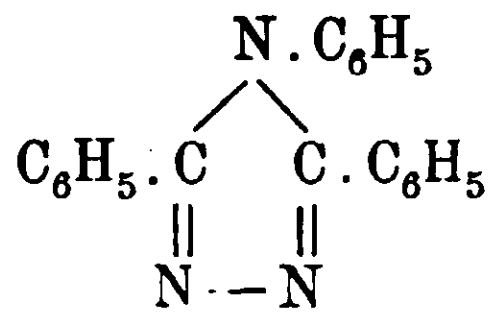
	trovato %	calcolato %
Pt =	27,41	27,32

Picrato di p.tolil-2.5dimetiltriazolo simm. $(C_{11}H_{13}N_3)\ C_6H_3O(NO_2)_3$. Si ottiene come i precedenti e cristallizzato dall' alcool in cui è molto più solubile che nell'acqua, si presenta in minutissimi, leggeri cristallini gialli fusibili a 158°.

Gr. 0,1496 di sostanza dettero 26,3 cc. di azoto a 24° e 761 mm.

	trovato %	calcolato %
Pt =	20,20	20,24

1.2.5 Trifeniltriazolo simm.



Gr. 20 di dibenzoilidrazide e gr. 16,4 di benzanilide furono scaldati in storta a bagno di rena. A 200° la massa era fusa e cominciò la reazione svolgendosi numerose bollicine gassose. Si aumentò la temperatura della miscela fino a circa 290° e si mantenne così per 6 ore.

Distillò vapor d'acqua, acido benzoico ed altri prodotti secondari fra cui un po' di benzonitrile. Tolto il termometro della materia fusa e lasciato il bulbo nei vapori che distillavano, si se-

guitò a scaldare finchè il termometro non si vide salire quasi ad un tratto sopra i 300° per un'onda di vapore che s'innalza rapidamente e che lo porterebbe a temperature ancora più elevate se non si cessasse subito il riscaldamento. Il prodotto verde cupo, rimasto nella storta, fu sciolto a caldo in molto alcool e quindi si filtrò per togliere qualche impurezza insolubile, e dalla soluzione limpida cristallizzò per raffreddamento il trifeniltriazolo in minutissimi aghi.

Per concentrazione delle acque madri si ebbe ancora un po' di prodotto; poi cristallizzò del difenilbiazossolo impuro che come ha dimostrato uno di noi si forma per perdita di acqua dalla dibenzoilidrazide. Nell'ultime acque madri ed in piccola quantità si trova anche del difeniltriazolo che si può separare e purificare approfittando della sua solubilità nella potassa diluita.

Il trifeniltriazolo fu preparato anche nel seguente modo che crediamo raccomandabile: Gr. 10 di dibenzoilidrazide e gr. 3, 87 di anilina furono scaldati in una storta a circa 250° per 6 ore, quindi tolto il termometro dalla sostanza e tenuto invece nei vapori si aumentò gradatamente il riscaldamento perchè come si è già detto pel caso precedente un'onda di vapore non fece salire la temperatura rapidamente oltre i 300°. Il prodotto verde rimasto nella storta trattato nel modo suindicato dette un discreto rendimento di trifeniltriazolo, e maggiore di quello che non si aveva avuto nella reazione colla benzanilide. Nelle acque madri si trovò anche un'abbondante quantità di difenilbiazossolo. Il trifeniltriazolo simm. cristallizzato un paio di volte dall'alcool si ottiene in minutissimi e leggeri aghetti bianchi fusibili a 304°-305°.

Gr. 0,2260 di sostanza dettero gr. 0,6681 di anidride carbonica e gr, 1078 di acqua.

Gr. 0,1594 di sostanza dettero 19 cc. d'azoto a 11°,6 e 759 mm.

E su 100 parti:

	trovato	calcolato
C =	80,61	80,80
H =	5,26	5,05
N =	14,27	14,14

È insolubile nell'acqua, nell'etere e nella ligroina, assai poco so-

lubile nell'alcool e nel benzolo. Ha caratteri basici poco accentuati; sciolto nell'acido cloridrico caldo dà per raffreddamento il

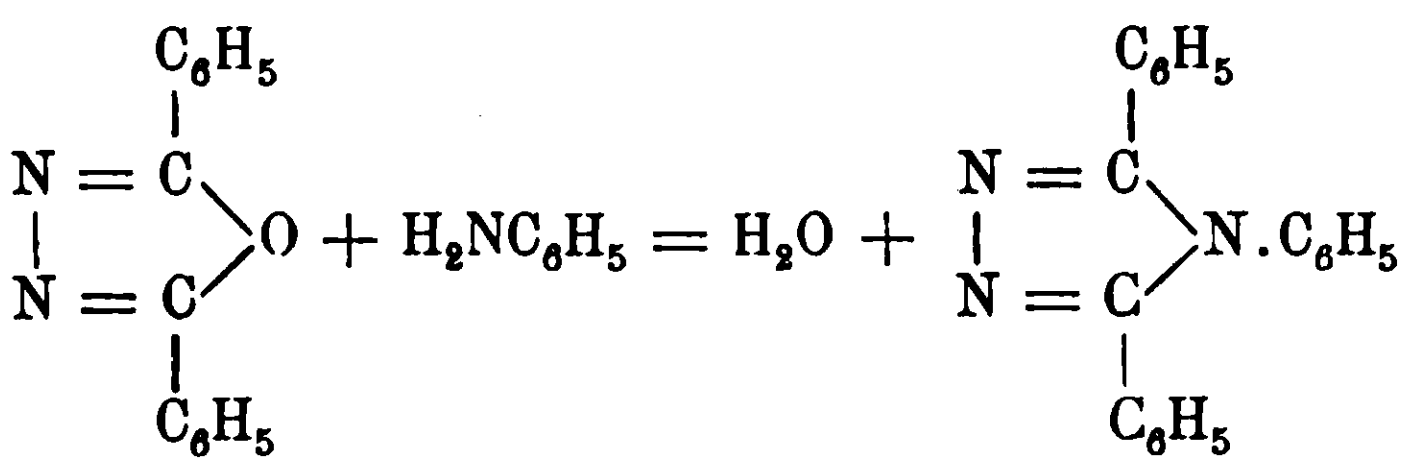
Cloridrato di trifeniltriazolo ($C_{20}H_{15}N_3.HCl$) in cristallini bianchi che furono raccolti, lavati con acido cloridrico e seccati sulla calce.

Gr. 0,1078 di sostanza nella determinazione del cloro col metodo di Volhard consumarono 3, 10 cc. di soluzione $\frac{N}{10}$ di nitrato d'argento corrispondenti a gr. 0,011 di cloro.

	trovato %	calcolato %
Cl =	10,28	10,64

Non si ebbe nè il cloroplatinato nè il picrato.

Siccome nella preparazione descritta si forma un'abbondante quantità di difenilbiazossolo, nacque il sospetto che l' anilina non agisse direttamente sulla dibenzoilidrazide per formare il trifeniltriazolo, ma piuttosto sul difenilbiazossolo come indicherebbe la seguente equazione:



Per chiarire questo punto, prese le due sostanze in quantità equimolecolari (difeniltriazossolo ed anilina) furono scaldate per ben sette ore a circa 360° ed anche oltre, ma non si ebbe mai la formazione del trifeniltriazolo, e si potè constatare che il difenilbiazossolo impiegato era rimasto inalterato.

Istituto di Chimica Generale della R. Università di Genova.

Sul fenidinitrometano;

nota di GIACOMO PONZIO.

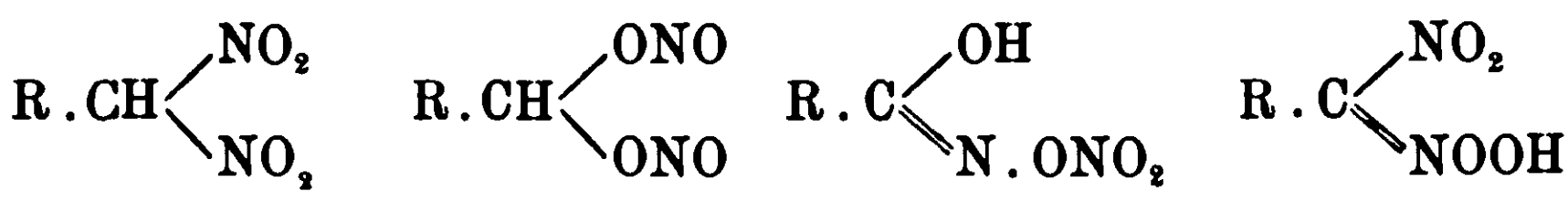
(Giunta il 17 maggio 1901).

I dinitroidrocarburi primari $R.CH(N_2O_4)$ finora conosciuti appartengono tutti alla serie grassa e sono liquidi poco stabili. Desiderando fare qualche ricerca sulla loro costituzione e prevedendo che l'introduzione di un radicale aromatico doveva aumentarne la stabilità, ho pensato di preparare il fenildinitrometano $C_6H_5.CH(N_2O_4)$ servendomi di una reazione da me trovata [1] cioè facendo agire il tetrossido d'azoto su un isonitrosochetone contenente un gruppo fenilico ed idrolizzando poi l'acildinitroidrocarburo che dapprima si forma:

$$\begin{array}{c} R.CO \\ | \\ C_6H_5.C(NOH) \end{array} \xrightarrow{N_2O_4} \begin{array}{c} R.CO \\ | \\ C_6H_5.C(N_2O_4) \end{array} \xrightarrow{H_2O} \begin{array}{c} R.COOH \\ \\ C_6H_5.CH(N_2O_4) \end{array}$$

Le prime esperienze fatte coll'isonitrosofenilbenzilchetone $C_6H_6.CO.C(NOH).C_6H_5$ (monossime del benzile) non mi permisero di raggiungere lo scopo prefissomi [2]; fui ora più fortunato colla monossima dell'acetilbenzoile $CH_3.CO.C(NOH).C_6H_5$ (isonitrosometilbenzilchetone) poichè riuscii finalmente ad ottenere un dinitroidrocarburo solido e stabilissimo.

I risultati del presente lavoro non si accordano con nessuna delle formolo finora proposte pei dinitroidrocarburi primari:



Ter. Meer [3] Chancel [4] Meyer [5] Nef [6]

(1) Gazz. chim. **27**, I, 271, (1897).
(2) Id. **31**, I, 262, (1901).
(3) Annalen **181**, I, (1876).
(4) Compt. Rend. **86**, 1407, (1878).
(5) Lehrbuch I, 628, (1898).
(6) Annalen **280**, 282, (1894).

e mi conducono invece ad ammettere nel fenildinitrometano e nei suoi sali l'esistenza di un solo nitrogruppo e di un atomo di ossigeno legato direttamente al carbonio.

Preparazione del fenildinitrometano. Si parte dal metilbenzilchetone $CH_3.CO.CH_2.C_6H_5$ e lo si trasforma dapprima nell'isonitrosochetone corrispondente $CH_3.CO.C(NOH).C_6H_5$ mediante alcoolato sodico e nitrito d'amile, secondo Kolbe [1]. La reazione dà un rendimento quasi teorico ed il prodotto, precipitato dalla sua soluzione alcalina mediante una corrente di anidride carbonica, è abbastanza puro da poter esser senz'altro trattato con tetrossido d'azoto. Ora l'isonitrosometilbenzilchetone è poco solubile a freddo in etere, ma si può evitare l'impiego di una grande quantità di solvente sospendendolo semplicemente in etere anidro, raffreddando la miscela in ghiaccio, e poi aggiungendo con precauzione la quantità teorica di tetrossido d'azoto, previamente distillato su anidride fosforica. La reazione va perfettamente nel modo descritto in un mio precedente lavoro (loc. cit.), vale a dire si osserva prima una colorazione rossobruna che poi passa al verde ed infine al giallo, mentre si svolgono piccole bollicine incolore. Cessato lo svolgimento gassoso si lava l'etere con acqua e lo si agita con soluzione di carbonato potassico fino a che questo si colora in giallo.

L'etere distillato lascia per residuo dell'*acetilbenzoile* $CH_3.CO.CO.C_6H_5$ che fu riconosciuto trasformandolo nella sua diossima $CH_3.C(NOH).C(NOH).C_6H_5$, la quale, cristallizzata dall'alcool, si fonde a 233°, conforme ai dati di Pechmann e Müller [2].

gr. 0,1529 di sostanza fornirono cc. 21,3 di azoto ($H_0 = 734,29$, $t = 14°$), ossia gr. 0,024296.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_9H_{12}N_2O_2$
Azoto	15,89	15,73

(1) Annalen **291**, 280, (1896).
(2) Berichte **22**, 2128, (1889).

La soluzione alcalina gialla si lava con altro etere, si assoggetta all'azione di una corrente d'aria per asportare l'etere rimastovi disciolto, ed infine si acidifica con acido cloridrico diluito. Si separa tosto il *fenildinitrometano* $C_6H_5 . CH(N_2O_4)$ sotto forma di una sostanza solida bianca che rappresenta il 30-35 p. $^0/_0$ dell'isonitrosochetone impiegato. Purificato per cristallizzazione dagli eteri di petrolio bollenti fra 50^0 e 80^0, dove è poco solubile a caldo e pochissimo a freddo, si presenta sotto forma di grossi prismi bianchi, fusibili a 79^0 senza decomposizione.

I. gr. 0,1552 di sostanza fornirono gr. 0,2620 di anidride carbonica e gr. 0,0616 di acqua;

II. gr. 0,1269 di sostanza fornirono cc. 16,6 di azoto ($H_o = 746,7$, $t = 12^0$) ossia gr. 0,019445 [1].

Cioè su cento parti:

	trovato		calcolato per
	I.	II.	$C_7H_6N_2O_4$
Carbonio	46,04	—	46,15
Idrogeno	4,46	—	3,29
Azoto	—	15,32	15,38

È solubile anche a freddo nei solventi organici ordinari, eccetto gli eteri di petrolio; abbastanza solubile a caldo e pochissimo a freddo nell'acqua.

È volatile col vapore, si scioglie facilmente negli alcali colorandoli in giallo; resiste benissimo all'azione degli acidi diluiti.

La sua grandezza molecolare determinata col metodo ebulliscopico, impiegando come solvente l'etere, corrisponde alla formola semplice:

Sostanza	Concentrazione	Innalzamento	Peso molecolare	
			trovato	calc. per $C_7H_6N_2O_4$
gr. 0,3536	0,887	$0^0,105$	178	185

Lo stesso risulta dalla determinazione del peso molecolare col metodo crioscopico, impiegando come solvente l'acido acetico:

[1] Per queste analisi si impiegò sempre una lunga spirale di rame ridotto, onde decomporre i vapori nitrosi che si formano scaldando oltre fusione il composto.

Sostanza	Concentrazione	Abbassamento	Peso molecolare trovato	Peso molecolare calc. per $C_7H_6N_2O_4$
gr. 0,2590	1,73	0^0,340	197	182

Il dosamento dei gruppi NO_2 fatto secondo il metodo di Limpricht [1] con una soluzione titolata di cloruro stannoso, diede numeri che conducono ad ammettere nella molecola del fenildinitrometano l'esistenza di un solo nitrogruppo.

gr. 0,2444 di sostanza contengono gr. 0,065519 di NO_2.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per un solo gruppo NO_2	calcolato per due gruppi NO_2
NO_2	25,34	25,27	50,54

Scaldato oltre i 130^0 si decompone violentemente con sviluppo di vapori rossi trasformandosi in benzaldeide. Quest'ultima fu riconosciuta distillandola col vapore, trattandola con fenilidrazina, ed analizzando l'idrazone così ottenuto, fusibile a 156^0,5 conforme ai dati di Behrend e Leuchs [2].

gr. 0,1225 di sostanza fornirono cc. 15,5 di azoto ($H_o = 741,04$, $t = 16^0$), ossia gr. 0,017730.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{13}H_{12}N_2$
Azoto	14,47	14,28

Il fenildinitrometano si scioglie a freddo, senza alterarsi menomamente, nell'acido solforico concentrato, però riscaldando la soluzione si svolgono vapori rossi e si forma acido benzoico, fusibile dopo cristallizzazione dall'acqua, a 120^0.

Trattato con fenolo ed acido solforico (reazione di Liebermann) non dà, a freddo, colorazione alcuna; scaldando leggermente si ha una intensa colorazione verde smeraldo che passa al rosso per aggiunta d'acqua.

(1) Berichte **11**, 85, 40, (1878).
(2) Annalen **257**, 227, (1890).

Ridotto mediante acido acetico glaciale e polvere di zinco, a bassa temperatura, dà benzaldeide, riconosciuta nel solito modo allo stato di idrazone (p. f. 156°); lo stesso composto si ottiene facendo la riduzione con cloruro stannoso.

Non reagisce, neppure a caldo, con anidride acetica, cloruro d'acetile, tricloruro e pentacloruro di fosforo.

Sale potassico $C_6H_5 . CK(N_2O_4)$. Si ottiene trattando il fenildinitrometano con potassa alcoolica, con che precipita immediatamente sotto forma di laminette gialle splendenti.

gr. 0,3511 di sostanza fornirono gr. 0,1381 di solfato di potassio.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_7H_5KN_2O_4$
Potassio	17,63	17,72

È molto solubile in acqua, pochissimo solubile a freddo e poco a caldo nell'alcool.

Riscaldato esplode.

La determinazione dei nitrogruppi in questo sale fatta con una soluzione titolata di cloruro stannoso in mezzo alcalino (cioè in presenza di carbonato sodico e sale di Seigoette) conduce ad ammettere in esso, come nel dinitroidrocarburo libero, l'esistenza di un solo gruppo NO_2.

gr. 0,2059 di sostanza contengono gr. 0,043491 di NO_2.

Cioè su cento parti:

		calcolato per	
		un solo groppo NO_2	due gruppi NO_2
NO_2	21,12	20,90	41,81

Riducendo il sale con amalgama di sodio, o con cloruro stannoso, (in presenza di carbonato sodico e sale di Seignette), si forma benzaldeide: contemporaneamente si svolge ammoniaca.

Sale argentico $C_6H_5 . CAg(N_2O_4)$. Si separa trattando con nitrato

d'argento la soluzione acquosa del sale potassico del fenildinitrometano. Cristallizza dall'acqua bollente, dove è quasi insolubile a freddo e pochissimo a caldo, in prismi giallo bruni.

Riscaldato esplode.

Se ne fece l'analisi trattandolo con acido cloridrico fumante entro un crogiolo di Rose e pesando l'argento metallico dopo riduzione con idrogeno.

gr. 0,1996 di sostanza fornirono gr. 0,0744 di argento.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_7H_5AgN_2O_4$
Argento	37,37	37,27

Torino. Istituto Chimico della R. Università. Maggio 1901.

L'ossicloruro di fosforo come solvente in crioscopia;

di G. ODDO.

(*Giunta il 28 maggio 1901*)

Nella trattazione della chimica inorganica a partire dai primi capitoli s'incontrano spesso delle quistioni intorno alle quali l'insegnante, più di tutti, resta perplesso, perchè mal definite e con notizie talvolta anche contradittorie.

Alcune di queste ho cercato di risolvere in lavori precedenti [1] di altre, che non riuscii allora a definire [2], ho continuato ad occuparmi, e nella serie di ricerche che pubblico cercherò di dimostrare:

1.° A che cosa si debba attribuire l'esistenza di due monocloruri d'iodio.

2.° Quale sia la funzione chimica del tricloruro d'iodio, che ha comportamento alquanto diverso da quello dei composti alogenati dei veri metalloidi.

[1] Gazz. chim. ital. XXIX (1899) II, 318, 330, 343 e 355; Rend. Acc. Lincei 1899, 244, 252, 281 e 328.

[2] Gazz. chim. ital., ibid. 352; Rend. Acc. Lincei ibid., 288.

3.° In che cosa consista la differenza tra le due modificazioni d'anidride solforica che esistono: una liquida a temperatura ordinaria, p. f. 14°,8, instabile; e l'altra solida, fibrosa, stabile.

Per questi ed altri argomenti analoghi, che ho in corso di studio, ho dovuto procurarmi un solvente adatto; e poichè nell'esperienze già pubblicate i solventi organici, dei quali allora feci uso, non si prestavano per sostanze della natura di quelle cimentate, diressi la mia attenzione alla ricerca di un solvente inorganico e nell'ossicloruro di fosforo trovai quanto m'era necessario.

Ne pubblico quindi in questa Nota lo studio al quale lo sottoposi, prima d'impiegarlo.

Lo preparai col metodo di Derwin [1], ossidando cioè il tricloruro di fosforo con clorato potassico; e per ottenerlo puro feci agire un piccolo eccesso di questo sale sulla quantità calcolata: a questo modo non resta alcuna traccia di tricloruro e, compita la reazione, incomincia a svolgersi, come ho detto in altra Memoria [2], del cloro, il quale indica la fine di questa prima fase di ossidazione:

$$3PCl_3 + KClO_3 = 3POCl_3 + KCl$$

e il principio dell'altra successiva:

$$2POCl_3 + KClO_3 = P_2O_5 + KCl + 3Cl_2$$

Si distilla e nel liquido che passa, il quale può essere giallo ancora per cloro, si fa gorgogliare una corrente d'aria secca sino a decolorazione completa e si ritorna a distillare: passa allora quasi completamente a 107-108° a pressione ordinaria.

Per purificarlo ulteriormente lo sottoposi a cristallizzazioni frazionate per due o tre volte, decantando sempre la parte liquida: ottenni così un liquido incoloro, che cristallizzò bene a — 1°,782. Però conservandolo in vaso a smeriglio, a tenuta perfetta, paraffinato o no, il punto di fusione nei giorni successivi andava aumentando lentamente, mentre si depositavano sulle pareti e al fondo del recipiente dei prodotti d'idratazione, sotto forma di gocce

(1) Compt. Rend. 97, 575.
(2) L. c., 333.

trasparenti, gommose. E poichè usava tutte le cure per impedire l'assorbimento d'umidità dall'aria, è da ritenere che tali prodotti restassero in soluzione nell'ossicloruro, malgrado tutto il processo di purificazione, e da esso venissero abbandonati, forse in seguito a trasformazioni che avvengono nelle loro molecole; ovvero che l'ossicloruro possa trattenere tenacemente in soluzione delle tracce d'acqua, con le quali reagisce a lungo andare — in tal caso però all'apertura del vaso si dovrebbero sviluppare fumi d'acido cloridrico, che non ebbi mai occasione d'osservare.

Qualunque sia la causa, vedremo nella Memoria sulle anidridi solforica e disolforica come sia riuscito a superare le difficoltà che può offrire la presenza di tali prodotti in seno al solvente.

Crioscopicamente ho eseguito nell'ossicloruro di fosforo due serie d'esperienze: la prima per determinarne la costante d'abbassamento molecolare; la seconda per osservare se questo solvente, come l'acqua, ionizza i sali.

Metodo sperimentale. Feci uso del solito tubo di Beckmann, con agitatore di vetro e turaccioli di sughero. Questi vengono relativamente poco intaccati dai vapori del solvente, tanto che durante tutto il corso dell'esperienze, che descrivo, non vennero mai rinnovati. L'agitatore passava per un piccolo tubo di vetro, inserito nel tappo e quindi, a sfregamento, per un tubo di gomma attaccato al precedente, e veniva mosso a mano: così tutto l'apparecchio restava chiuso e si evitava l'assorbimento d'umidità dall'aria durante l'esperienze.

Anche il solvente veniva pesato in una grande pipetta Beckmann, che ho appositamente costruita, capace di contenerne per tre o quattro determinazioni, e l'estremità di essa venivano chiuse con tubi di gomma.

Malgrado però queste cure è bene sempre eseguire le determinazioni tenendo il crioscopo sotto una cappa, nella quale funzioni un buon tiraggio, per evitare, al momento in cui si deve far l'innesto, l'azione irritante dell'ossicloruro sulle mucose e specialmente sulla congiuntiva.

I.

Determinazione della costante crioscopica.

Impiegai quattro sostanze: due organiche (tetraclorometane e toluene) e due inorganiche (protocloruro di zolfo e bromo). Ecco i risultati ottenuti:

Tetraclorometane.

Concentrazione	Abbass. punto cong.	Costante
3,4635	1^0,637	72,78
5,2306	2 ,471	72,76

Toluene.

2,2074	1^0,671	69,64

Protocloruro di zolfo.

2,3681	1^0,217	69,38
3,0578	1, 571	69,32

Bromo.

3,9086	1^0,668	68,28
6,5364	2 ,631	68,98

Se si eccettua il tetraclorometane, col quale si ottengono valori un po' più elevati, le determinazioni con le altre sostanze hanno dato risultati abbastanza concordanti, oscillano intorno al numero 69, che ho adottato come costante, invece della media di tutti i valori ottenuti 70,16.

Per quanto io sappia, non è conosciuto il calore latente di fusione dell'ossicloruro di fosforo per controllare questo risultato, calcolando l'abbassamento molecolare con la nota formola di Van't Hoff [1]:

$$t = \frac{0{,}02\ T^2}{W} \text{ o più esattamente } \frac{0{,}0198\ T^2}{W}$$

[1] Vorlesungeo über theoretische und physikalische Chemie. zweites Heft, 49.

II.

Sulla dissociazione ionica nelle soluzioni in ossicloruro di fosforo.

È noto che da parecchio tempo i cultori di questo campo di discipline si sono occupati di ricercare se esistono altri solventi diversi dall'acqua che abbiano la proprietà di dissociare ionicamente i sali, gli acidi e le basi disciolte.

Per i solventi organici basterà citare le belle ricerche eseguite sugli alcooli metilico ed etilico, sull'acetone e l'acetonitrile ([1]), le quali hanno condotto al risultato, alquanto strano, che mentre per mezzo della conducibilità elettrica si ottengono valori per i quali si deve ammettere che in questi solventi avvenga dissociazione ionica, talvolta anche più avanzata che nelle soluzioni acquose; col metodo ebullioscopico invece la dissociazione che si riscontra o è molto limitata, come nell'alcool etilico, o manca del tutto, come nelle soluzioni bollenti in acetone.

Tra i solventi inorganici Bouty ([2]) ha studiato l'acido nitrico ed ha osservato che quando esso contiene in soluzione deboli quantità di nitrati alcalini, la sua conducibilità aumenta in proporzioni considerevoli. Sono inoltre degni di maggiore attenzione i lavori di Walden ([3]) sull'anidride solforosa liquida e di Cardy ([4]) e Franklin e Kraus ([5]) sull'ammoniaca liquida, solventi i quali hanno condotto a risultati paragonabili a quelli dei solventi organici, che ho riferito. Difatti con l'anidride solforosa liquida tutte le soluzioni saline esaminate mostrano una conduttività molecolare considerevole, che oltrepassa talvolta il valore trovato in soluzione acquosa. Invece nelle determinazioni ebullioscopiche KI, NaI, RbI, NH_4I e CNSK danno un peso molecolare che è sensibilmente il doppio del teorico, e $S(CH_3)_3I$, $N(CH_3)_4I$ e $N(C_2H_5)_4I$ un valore quasi normale, e in nessun caso la dissociazione, che sembrerebbe dimostrata con la conducibilità, si trova confermata con l'ebullioscopia.

([1]) Carrara, Gazz. chim. ital. XXIV, II, 504 (1894); XXVI, I, 119 (1896); XXVII, I, 207, 422 (1897); Dutoit et Aston, Bull. Soc. chim. **17**, 927; Dutoit et Friederich, ibid. **19**, 321.

([2]) Comp. Rend. 1888 1°, 595 e 654.

([3]) Ber. deut chem. Gesoll. **32**, 2862 (1899).

([4]) Journ. of phys. chem. 1.

([5]) Amer. chem. Journ. **20**, **21**, **23** e **24**.

L'ammoniaca liquida, quantunque, como hanno fatto bene osservare Franklin e Kraus, somigli all'acqua per molte sue proprietà fisiche e specialmente per l'estrema debolezza di conduttività propria, per il valore eccezionalmente grande del suo calore specifico, del suo calore d'evaporazione, e il suo fattore d'associazione, tuttavia come solvente si comporta in modo diverso: difatti Franklin e Kraus hanno trovato per gli elettroliti binarî una conducibilità μ_v e $\mu\infty$ maggiore che per le soluzioni acquose della medesima concentrazione, prese alla medesima temperatura, mentre i tre sali KI, $NaNO_3$ e $NH_4.NO_3$, che sono stati studiati da loro anche col metodo ebullioscopico, in soluzioni molto diluite (0,3-0,4 per litro) forniscono delle grandezze molecolari un po' più basse delle teoriche, a concentrazione di circa 2 per litro raggiungono presso a poco questo valore e in seguito i primi due sali l'oltrepassano, rivelando uno stato di polimerizzazione.

Per tutti questi solventi organici ed inorganici, per i quali la conducibilità elettrica non si è trovata in correlazione con un peso molecolare frazionario, accusato dall'elettrolita nelle soluzioni bollenti, si vanno cercando di già altre cause per interpretare la loro azione mobilizzante, cause che non entrano nel mio compito per discuterle.

L'ossicloruro di fosforo invece dentro certi limiti di concentrazione possiede come l'acqua la proprietà di dissociare i sali [1] come dimostrano l'esperienze seguenti:

Cloridrato d'anilina.

Concentrazione	Abb. punto cong.	Peso molecolare
0,9023	0^0,989	62,94
2,1171	1 ,878	77,78

Per $C_6H_5NH_3Cl$ si calcola p. m. 129,5

" $\frac{C_6H_5NH_3Cl}{2}$ " 64,75

[1] Recentemente H. Tolloczko trovò che il tricloruro d'antimonio in soluzioni molto diluite dissocia parzialmente il cloruro e il bromuro potassico. Non dissociano invece $SbBr_3$, $AsBr_3$ e $ZnCl_2$. Chem. Centr. 1900, I, 390 e 989.

Cloridrato di piridina.

Concentrazione	Abb. punto cong.	Peso molecolare
0,7476	0^0,667	77,34
1,7525	1 ,367	88,4
3,1078	2 ,072	103,5

Per C_5H_5NHCl si calcola p. m. 115,5

" $\frac{C_5H_5NHCl}{2}$ " 57,75

Questo sale viene quindi dissociato un po' più difficilmente di quello d'anilina: la dissociazione non è completa anche per soluzioni diluite, come quella 0,7476 $^0/_0$, ed è quasi cessata all'ultima concentrazione, che pure non è molto elevata.

Cloruro ferrico.

Impiegai il sale sublimato che fornisce Kahlbaum.

Concentrazione	Abb. punto cong.	Peso molecolare
0,5307	0^0,575	63,67
1,8426	0 ,942	135,07
2,8633	1 ,548	127,61

Per $FeCl_3$ si calcola p. m. 162,35

" $\frac{FeCl_3}{2}$ " 81,18

Il cloruro ferrico si avvicina al comportamento di quello di piridonio: è dissociato a piccola concentrazione, e lo è poco a concentrazioni un po' più elevate.

È degno di nota poi il fatto che la dissociazione non avviene in 4 ioni: Fe, Cl, Cl, Cl, bensì in circa due ionii soltanto. Vedremo ripetersi questo fatto con i cloruri di platino e d'oro, e ne darò l'interpretazione nella Memoria sul tricloruro d'iodio, il quale si comporta ugualmente.

Tetracloruro di platino.

Concentrazione	Abbass. punto cong.	Peso molecolare
0,5410	0^0,218	171,23
3,1874	0 ,678	324,3
3,7114	0 ,800	320,10

Per $PtCl_4$ si calcola p. m. 336,6

" $\frac{PtCl_4}{2}$ " 168,3

Tricloruro d'oro.

Concentrazione	Abb. punto cong.	Peso molecolare
2,0952	0^0,645	224,14
3,2000	1 ,263	174,08
3,6819	1 ,610	157,79

Per $AuCl_3$ si calcola p. m. 303,55

" $\frac{AuCl_3}{2}$ " 151,77

Con questo sale avviene il fenomeno opposto ai tre casi precedenti: si ottengono valori un po' più elevati a concentrazione minore, mentre alla concentrazione di 3,6819 si ha già la dissociazione quasi completa, che anche in questo caso avviene in due ionii e non in quattro, come si sarebbe potuto credere a priori.

I cloruri di ferro, di platino e d'oro tendono però a combinarsi con l'ossicloruro di fosforo, dando dei composti che sto studiando in collaborazione con lo studente Tealdi, e descriveremo prossimamente.

Concludendo, la costante crioscopica dell' ossicloruro di fosforo è 69; e questo solvente, come l' acqua, ma dentro limiti più ristretti, ionizza le soluzioni diluite dei sali.

Cagliari. Istituto di Chimica generale dell'Università, maggio 1901.

Sui due monocloruri di iodio;

di G. ODDO.

(*Giunta il 28 maggio 1901*)

Si conosceva da lungo tempo un composto di cloro con iodio atomo per atomo: ottenuto la prima volta, ma non puro e soltanto allo stato liquido, da Gay-Lussac [1], in seguito a varie discussioni sulla sua composizione venne descritto allo stato cristallino ed esattamente definito da Trapp [2] e da Schützenberger [3].

Si prepara molto facilmente facendo agire la quantità calcolata di cloro secco sull'iodio, ovvero distillando 4 parti di clorato potassico secco con 1 p. d'iodio: metà di questo si ossida in acido iodico. È un corpo stabile a temperatura ordinaria, ben cristallizzato in lunghi aghi appiattiti rosso rubino e fonde a $27^0,2$.

Ma nel 1888 Stortenbeker [4], in un lavoro molto interessante sulle diverse forme d'equilibrio possibili tra i composti di cloro e iodio, osservò che quando il protocloruro fuso si rapprende in cristalli ad una temperatura situata tra $+5$ e -10^0, può capitare ne risulti una forma diversa dalla precedente, ma di composizione uguale, in lamelle di colorito bruno rossastro, che sòmigliano molto a quelle conosciute dell'iodio ottenuto per sublimazione, e fonde a $13^0,9$. Chiamò la prima modificazione α e la seconda β.

Per preparare quest'ultima consiglia d'usare a preferenza prodotto distillato da recente e di raffreddarlo con miscuglio frigorifero, agitando dolcemente. Si può anche trasformare la modificazione α, facendola fondere precedentemente in bagno a 40^0. Ma non sempre si ottiene, è un prodotto instabile: le basse temperature come le alte lo fanno trasformare nella modificazione α: ciò avviene da -12^0 in giù e anche al di sopra di $+14^0$; se si con-

(1) Ann. Chem. **91**, 5.
(2) Z. f. Ch. **63**, 108.
(3) Z. f. Ch. **161**, 38.
(4) Zeits. f. phys. Ch. **3**, 11.

serva il prodotto cristallizzato all'aria, la temperatura sale rapidamente a 27°,2.

Le temperature più favoreli per la sua stabilità sono comprese tra — 10 e 0° e durante i giorni freddi di gennaio dei climi nordici è rimasto inalterato perfino tre giorni, periodo di più lunga durata osservato da Stortenbeker.

A che cosa è d'attribuire l'esistenza di questi due corpi di composizione uguale?

Tanatar [1], avendo osservato che il calore di trasformazione della modificazione α o della β fuse in IClα cristallizzato è uguale (2,319 e 2,322) ammise che allo stato liquido esistesse un solo monocloruro di iodio; in questo stato Stortenbeker [2], col metodo crioscopico in soluzione nell'acido acetico aveva trovato che la grandezza molecolare corrisponde alla formola semplice ICl.

Ostwald [3] nel suo recente trattato accetta quest'opinione e ritiene si tratti di un caso di polimorfia, nel quale fenomeno avviene sempre che la forma più fusibile è la meno stabile.

Non dice però a quale causa si possa attribuire tale dimorfia, e d'altra parte pare ritenga caso analogo l'esistenza di due anidridi solforiche [4], concetto che dimostrerò erroneo in una Nota successiva.

Ammesso o no si tratti di dimorfia, mancando dati sperimentali sicuri si poteva sempre immaginare che uno dei due corpi avesse la formola doppia di quella dell'altro; ma siccome i loro punti di fusione differiscono di poco, potrebbe sembrare più probabile che tutte e due le modificazioni avessero la formola doppia, nelle condizioni in cui si manifestano, e fossero stereoisomere, allo stesso modo delle ossime e degli acidi maleico e fumarico, per la trivalenza dell'iodio:

Come si vede quindi questo e tutti i così detti casi di polimor-

(1) Ber. deut. ch. Gesell. XXVI (1898) 868 Ref.
(2) Zeits. phys. Ch. X, 188 (1892).
(3) Grundlinien der. anorg. Ch. 245.
(4) Ibid. 292.

fia sono delle quistioni che meritano di richiamare tutta l'attenzione dei chimici, essendo insufficiente per spiegarli a priori qualunque interpretazione e tanto meno una parola.

Io ho cercato anzitutto di determinare delle due modificazioni il peso molecolare in soluzione nell'ossicloruro di fosforo [1], solvente che per il suo punto di congelamento — 1°,782 si prestava anche per IClβ ed inoltre ho voluto studiare il loro comportamento impiegandoli come solventi.

1°) *Modificazione α.* Feci uso del prodotto fornitomi dalla fabbrica Kahlbaum, e lo purificai facendolo fondere e quindi cristallizzare lentamente, agitando, in bagno a 26°. La parte rimasta liquida veniva decantata e su quella cristallizzata ripeteva l'operazione per due o tre volte. Cristallizzava a 27°,165.

Nell'adoperarlo l'aggiungeva al solvente in pezzi cristallizzati. Ecco i valori ottenuti:

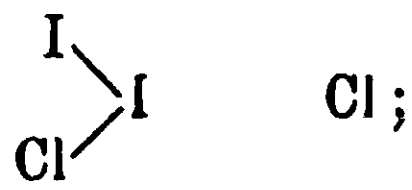
In ossicloruro di fosforo.

Concentrazione	Abbass. punto congel.	Peso molecolare
2,2544	0°,922	168,71
5,2850	2 ,255	161,71
8,7188	3 ,710	162,15

per ICl si calcola p. m. = 162,30.

Se si aggiungono a questi risultati il comportamento del monocloruro di iodio con l'acqua e l'assenza di sali doppi nei quali esso si presenti con la molecola I_2Cl_2, sarà rimosso ogni dubbio che i valori ottenuti, corrispondenti alla molecola ICl, si debbano attribuire a scissione ionica ebe intervenga nella soluzione in:

[1] È noto per le interessanti ricerche di Wyrouhoff (Bull. Soc. Ch. **1901**, 110) che il solfato di sodio anidro nelle modificazioni α e γ, disciolto in acqua e riprecipitato immediatamente con alcool dà rispettivamente solfato decaidrato e thenardite; mentre se si lascia passare qualche tempo prima di aggiungere l'alcool, le due soluzioni non si distinguono più e da tutte o due precipita con alcool il sale decaidrato. Ciò dimostra che anche nei casi di modificazioni polimorfiche molto instabili nel primo instante della soluzione si conserva in tutto o in parte la differenza nell'aggruppamento molecolare, dalla quale dipende l'esistenza delle due forme; differenza che, nel caso in cui si tratti di polimeria e si possa evitare ogni reazione secondaria col solvente, noi possiamo riuscire a svelare col metodo crioscopico.



contrariamente a quanto dimostrerò nella Nota successiva per il tricloruro di iodio.

Possiamo quindi ritenere dimostrato che la molecola del monocloruro di iodio α in soluzione sia ICl.

Impiegandolo come solvente, eseguii esperienze con iodio e tetraclorometane, quest'ultimo preparato puro col metodo descritto da E. Serra [1].

I risultati ottenuti sono i seguenti:

Iodio in IClα

Concentrazione	Abbass. ponto congel.	Costante
3,3109	1°,001	76,79
4,9193	1 ,673	86,38
7,6157	2 ,893	96,48
10,7127	4 ,373	103,68
11,3783	4 ,911	109,63

Tetraclorometane in IClα

0,4318	0°,300	106,9
0,9620	0 ,623	103,6
1,4164	1 ,025	111,4
1,8521	1 ,205	100,03
3,9543	2 ,277	88,6
4,5579	2 ,563	86,6

Stortenbeker [2] trovò che il calore latente di fusione per IClα è 16,42. Usando la nota formola di Vant' Hoff per calcolare la costante si ha:

$$\frac{0,02(273 + 27,165)^2}{16,42} = 109,74$$

(1) Gazz. chim. ital., XXIX (1899) II, 853.

(2) L. c.

È degno di nota che mentre nelle soluzioni di iodio col crescere della concentrazione ci avviciniamo al valore teorico, con quelle di tetraclorometane avviene il contrario.

2°) *Modificazione* β. — Tutti i tentativi eseguiti per potere disporre di questa modificazione e determinarne il peso molecolare in ossicloruro di fosforo non solo non mi condussero allo scopo desiderato, ma m'indussero a rinunziarvi, almeno per ora.

Dopo circa sei ore di lavoro nelle quali ho potuto eseguire un numero grandissimo di cristallizzazioni del protocloruro fuso, partendo da quello distillato da recente e, per un maggior numero di prove, dalla modificazione α fusa e riscaldata a bagno di 40-50°, seguendo tutte le prescrizioni date da Stortenbeker, una volta soltanto riuscii ad ottenerla, con sosta del termometro a 13,°92 durante la cristallizzazione; ma mentre m' accingeva in fretta a preparare il crioscopo con l'ossicloruro per determinarne il peso molecolare, dopo pochi secondi il mercurio del termometro ritornò a salire e raggiunse subito 27°,2.

Se così rapidamente avveniva la trasformazione nella calma, come mai si poteva sperare di evitarla nelle manipolazioni necessarie per pesare, versare e far disciogliere la sostanza?

Nè migliore fortuna incontrai nell' esperienze nelle quali cercai d'impiegare questa modificazione β come solvente: lavorando due giorni, per circa otto ore in ciascuno e due persone con due crioscopi, quello ordinario di Beckmann, al quale attendeva io per le determinazioni, e un altro piccolissimo col quale sperava di poter preparare la sostanza per gl'innesti, affidato ad un mio aiuto, soltanto una volta per ciascuno abbiamo avuto il piacere il contrastarne la formazione; ma in tutti e due i casi si trasformò subito nella modificazione α.

Debbo notare però che la temperatura dell'ambiente del mio laboratorio oscillava tra 20-25° e forse a questo fatto deve attribuirsi la maggiore difficoltà nella formazione; Stortenbeker invece lavorava in inverno, come ho detto, ed in climi nordici. Attenderò anch' io l' inverno per ripetere quest' ultime esperienze, quantunque qui non sia mai rigido e raramente si abbiano temperature inferiori a 10° e quasi mai a 0° (1).

(1) Tanatar (l. c.) constatò la medesima grande difficoltà di formazione di $ICl\beta$ e l'attribuì alla presenza di ICl_3 nel monocloruro di iodio che impiegava. Ma il fatto ch' egli

Intanto i risultati ottenuti con la modificazione α risolvono una parte della quistione.

Difatti poichè essa nelle soluzioni in ossicloruro di fosforo mostra un peso molecolare corrispondente alla formola semplice ICl, ed inoltre ha un punto di fusione superiore alla modificazione β, sarebbe assurdo ammettere che in soluzione quest'ultima avesse un peso molecolare doppio.

Si può concludere quindi, quasi con certezza, che in soluzione le due varietà α e β hanno molecola semplice; e così essendo, non potendo dare origine ad isomeria, bisogna ammettere anche che le loro molecole siano del tutto identiche.

Lo studio parallelo che ho incominciato delle due modificazioni come solventi e le ricerche capillarimetriche col metodo di Eötwö (1) e Ramsay e Schields (2), che sono costretto a rimandare al nuovo anno accademico, ci diranno se la polimerizzazione avvenga quando il monocloruro d' iodio assume lo stato liquido e se è identica per le due forme.

Sul tricloruro di iodio;

di G. ODDO.

(*Giunta il 28 maggio 1901*).

Il comportamento del tricloruro di iodio ha richiamato più volte l'attenzione dei chimici.

Gay-Lussac (3), nel descriverlo per il primo col nome di cloruro giallo solido, osservò che nell' acqua si scioglie senza alcun' apparente trasformazione, e intravide, senza però definirla, che in quel fenomeno avviene una reazione di natura reversibile.

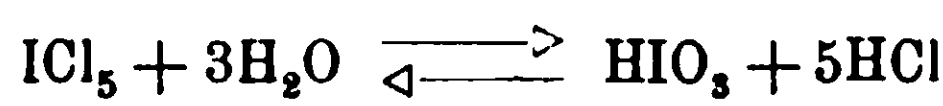
crode di aver eliminato ICl_3 dal monocloruro con una prolungata ebollizione toglie ogni valore alla sua ipotesi; perchè è noto che il monocloruro di iodio alla sua temperatura d'ebollizione dà sempre ICl_3 e I, (Gazz. chim. ital. XXIX, 352). Diversa quindi è la causa per la quale una prolungata ebollizione del monocloruro facilita la formazione di $ICl\beta$. È interessante l' osservazione da lui fatta che $ICl\beta$, conservato in tubi chiusi, diventa molto stabile.

(1) Wied. ann. **27**, 432.

(2) Zeit. phys. Ch. **12**, 433 (1893); Journ. chem. Soc. **63**, 1191.

(3) Ann. Ch. Phys. **91**, 1 (1814).

Serullas [1] dimostrò nettamente tale fatto: egli trovò che nel disciogliere il cloruro giallo solido in acqua si formano acido iodico e acido cloridrico, mentre resta una parte del prodotto inalterato, il quale precipita aggiungendo alle soluzioni acido solforico concentrato; viceversa se ad una miscela di soluzioni concentrate di acido iodico e cloridrico si aggiunge acido solforico, precipita il cloruro giallo solido. Trascinato da questi risultati e non conoscendosi ancora la composizione esatta del composto, gli attribuì la formola ICl_5, che darebbe luogo con H_2O all'equazione reversibile:



$$ICl_5 + 3H_2O \rightleftharpoons HIO_3 + 5HCl$$

Ma quando nel 1837 Soubeiran [2] ne dimostrò con ripetute analisi la formola ICl_3, la formazione dell'acido iodico non trovò più una sufficiente interpretazione.

Philipp [3] nel 1870 ritenne ch'esso non fosse costituito da una sola, ma da due molecole distinte $ICl + Cl_2$: credeva di spiegare a questo modo perchè nell'azione sugli alcali non dava origine a ioditi. Quest'opinione, secondo quanto pensano Sommaruga e Zeisel nel capitolo scritto per il trattato di Dammer [4], spiegherebbe la facile dissociabilità dei prodotto. Schutzenberger [5] invece, studiando l'azione dell'acqua su una serie di sistemi composti di cloro e iodio nei rapporti di $I : Cl_5$ e $I : Cl_3$, ritenne che, sebbene ICl_5 non esista, si debba ammettere che il tricloruro di iodio con l'acqua si comporti come un miscuglio di ICl_5 e ICl secondo l'equazione:

$$2ICl_3 + 3H_2O \rightleftharpoons HIO_3 + ICl . HCl + 4HCl$$

A parte tale dissidio, questo comportamento speciale del tricloruro d'iodio con l'acqua, per il quale si distacca dai composti alogenati dei veri metalloidi, come quelli dello zolfo e del fosforo, che non danno origine a reazioni reversibili, e si avvicina invece

(1) Ann. Ch. Phys. **43**, 208; **45**, 59 (1880).
(2) Joorn. d. Ch. **23**, 49.
(3) Berichte 1870, 4; Bull. Soc. Ch. **13**, 496.
(4) Handbuch anorg. Chemie I, 579.
(5) Bullet. Soc. Chim. 28 (1877) 254; Comptes Reudus **84**, 889.

ai composti alogenati degli elementi con spiccato carattere metallico, come quelli di arsenico, antimonio, bismuto etc., mi avevano fatto sorgere da parecchio tempo il dubbio che il tricloruro di iodio dovesse considerarsi come un vero sale.

Volli quindi determinarne il peso molecolare in soluzione nell'ossicloruro di fosforo per osservare se anch'esso, analogamente a quanto ho dimostrato per i cloruri d'oro, di ferro e di platino, si mostra dissociato.

L'esperienze confermarono le mie previsioni; ecco difatti i risultati ottenuti.

In ossicloruro di fosforo.

I serie.

Concentrazione	Abb. punto cong.	Peso molecolare
3,1224	1^0,302	165,4
4,5400	1 ,864	173,42

II serie.

Concentrazione	Abb. punto cong.	Peso molecolare
3,4342	1^0,765	134,21
6,0110	2 ,695	154

Per ICl_3 si calcola p. m. = 233,20

" $\frac{1Cl_3}{2}$ " " 116,60

Anche il tricloruro d'iodio tende però a combinarsi col solvente e perciò non conviene eseguire molte determinazioni in serie.

I valori che si ottengono invece in soluzione acquosa sono molto più bassi, ma quasi costanti per diverse concentrazioni:

In acqua

I serie.

Concentrazione	Abb. punto cong.	Peso molecolare
3,7352	1^0,715	41,37
9,9270	4 ,288	43,98

II serie.

1,4791	0°,669	42,00
3,9311	1 ,657	45,07
6,6442	2 ,773	45,52
9,3258	3 ,770	46,2

La molecola del tricloruro d'iodio dunque in soluzione nell'ossicloruro di fosforo si scinde in due parti. E poichè la solubilità del cloro in questo solvente è molto limitata e non se ne sviluppa neanche a concentrazioni molto più elevate di quelle che ho riportato, non possiamo ammettere sia avvenuta la dissociazione molecolare in $ICl + Cl_2$, secondo il concetto di Philipp [1]; ma una altra di natura diversa, cioè la dissociazione ionica e che il tricloruro di iodio sia un elettrolita, a differenza di altri cloruri di veri metalloidi.

Ma che cosa di nuovo c'insegna il modo come avviene la dissociazione? Ho dimostrato nella nota citata che anche $FeCl_3$, $AuCl_3$ $PtCl_4$ nelle soluzioni in ossicloruro di fosforo danno valori corrispondenti alla metà di quelli calcolati per le molecole semplici. Queste nel dissociarli non si scindono quindi, come forse si sarebbe potuto immaginare a priori, nel metallo, ione positivo, e negli atomi di cloro, ioni negativi; poichè in tal caso avremmo ottenuto cifre corrispondenti alla quarta parte della molecola per $FeCl_3$ e $AuCl_3$, e alla quinta per $PtCl_4$.

Al contrario dei loro atomi di cloro uno soltanto si distacca

(1) Io non ho potuto leggere il testo originale della Memoria, che si trova pubblicata nel voi. III dei Berichte, incominciando la collezione di questo giornale che possiedo in laboratorio dal voi. VIII. Nel breve riassunto che ne è riportato nei Bulletin de la Societè Chimique **13**, 426, è detto: " La dècomposition du trichlorure d'iode par l'eau, donne non de l'acide iodeux, mais de l'acide iodique et de l'iode libre, *ce qui tend à montrer que ICl_3 n'est pas une molecule unique, mais renferme $ICl + Cl_2$* ". Concetto io verità incomprensibile; nè lo è meno ciò che dicono Sommaruga e Zeisel nel Dammer (l. c.). " Soli die Verbindung von Einwerthigen I abgeleitet werden, so muss sie als Molekularverbindung $ICl + Cl_2$ angesehen werden; die leichte Dissociirbarkeit der Verbindung würde zu Gunsten dieser Ansicht sprechen ". In che cosa differirebbe un composto molecolare da un composto vero e proprio?

per acquistare il carattere d'ione negativo, e gli altri restano legati al metallo a costituire gli ioni complessi positivi:

Cl_2Fe	Cl_2Au	Cl_3Pt
Cloreferronio [1]	Cloreauronio	Cloriplatonio

paragonabili all'ammonio H_4N e perciò li ho chiamati con nomi analoghi, radicali dei quali $FeCl_3$, $AuCl_3$, $PtCl_4$ non sono che i monocloruri.

Analogamente il tricloruro d'iodio si deve considerare come il cloruro di cloreiodonio, nelle soluzioni in $POCl_3$ si dissocia in

$$\underset{+}{Cl_2I} \qquad \underset{-}{Cl}$$

e perciò mostra un peso molecolare metà del calcolato.

Abbiamo pertanto il fatto interessante, a prima giunta alquanto strano, che due elementi così negativi come il cloro e l'iodio, unendosi fra loro, costituiscono un ione positivo.

L'ossicloruro di fosforo viene così a fornirci delle conoscenze preziose, sulla costituzione dei composti alogenati per ora, e forse anche di altri composti, che nelle soluzioni nell'acqua ci sfuggivano, per l'azione che questo solvente esercita su di essi [2].

Difatti i cloruri dei veri metalloidi, almeno quelli contenenti pochi atomi d'alogeno, come il protocloruro di zolfo e d'iodio, che ho studiati nella prima e seconda di queste memorie, danno abbassamenti che corrispondono a molecole intere. Quando incomincia a manifestarsi negli elementi il carattere metallico, nei composti nei quali essi mostrano la massima valenza, come sono quelli da me finora studiati, non tutti gli atomi dell'alogeno si distaccano come ioni dall'elemento più positivo, a costituire in soluzione individui isolati; ma uno soltanto e gli altri vi restano uniti a costituire un ione complesso positivo. Col crescere però

[1] Con le vocali *e* ed *i* attaccate alla radice clor intendo indicare rispettivamente i numeri 2 e 3 secondo il progetto di riforma della nomenclatura della chimica inorganica, che ho compilato per incarico affidatomi dal Congresso internazionale di chimica pura tenutosi a Parigi nel Luglio 1900, in corso di pubblicazione nel resoconto degli atti di quel Congresso.

[2] Chem. Centr. 1899, I, 1057; Zeits. anorg. Ch. XXII, 445 e Gazz. chim. ital. 1900 II, 565.

della natura positiva del metallo anche gli altri atomi d'alogeno acquistano la loro indipendenza ionica, e sebbene non abbia potuto eseguire determinazioni coi cloruri dei metalli alcalino terrosi in ossicloruro di fosforo, essendo insolubili, il comportamento di questi sali in soluzione acquosa ci mostra che in essi si trovano dissociati tutti gli elementi, completando così il quadro di tutto il processo del fenomeno, che non mancherò d'illustrare con altro ricerche, appena avrò il materiale necessario.

L'analogia del cloruro di cloreiodonio con gli altri tre cloruri da me studiati non si limita soltanto al comportamento crioscopico in $POCl_3$, ma si estende alquanto al comportamento chimico.

Già fin dal 1845 Filhol (1) aveva descritto i composti $KCl.ICl_3$ e $NH_4Cl.ICl_3$. Per lungo tratto di tempo altri composti simili non furono ottenuti, ma nel 1892 (2) Wells e Wheeler, in una memoria interessante sui composti pentalogenati dei metalli alcalini, descrissero i seguenti altri sali:

$$RbCl.ICl_3; \quad NaCl.ICl_3; \quad LiCl.ICl_3.4H_2O.$$

Si ottengono molto facilmente mescolando a freddo le soluzioni acquose cloridriche dei due cloruri, o facendo passare sulla soluzione dei iodati una corrente di HCl e raffreddando. Avviene in un caso o nell'altro che tutta la soluzione si rappiglia talvolta in una bellissima massa cristallina gialla, per lo più splendente, costituita da questi sali. Altri composti analoghi io ho ottenuto con le basi organiche terziarie e forse anche con il cloridrato d'idrazina (3); ma ne rimando la descrizione all'inverno venturo, non essendo riuscito finora ad avere risultati d'analisi concordanti, a

(1) Berzelius Jahrb 20 [2], 110.

(2) Berichte deut. ch. Ges. XXV, 773 Ref.

(3) Versando goccia a goccia su una soluzione acquosa concentrata di cloridrato d'idrasina raffreddata con miscuglio frigorifero una soluzione ugualmente raffreddata di ICl_3 in HCl si forma un precipitato giallo, che però subito diventa di colorito che varia dal giallastro al bruno. Cessa la precipitazione quando si è aggiunto ad una molecola di cloridrato d'idrazina una molecola di ICl_3. Il precipitato raccolto subito su filtro, lavato con HCl e spremuto bene tra carta contiene iodio e cloro, ma se si lascia all'aria rimane un residuo bianco di cloridrato d'idrazina. Non sono riuscito finora ad ottenerlo di composizione costante. Ritornerò a studiarlo in inverno.

causa della parziale decomposizione che subiscono, quando si vogliono disseccare, per la temperatura troppo elevata dell' atmosfera [1].

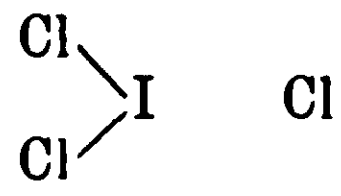
Che questi composti si debbano considerare come sali doppi paragonabili ai cloroaurati corrispondenti, e non come composti dovuti a pentavalenza manifestata dal metallo alcalino o dall'ammonio, ce ne danno il mezzo di dimostrarlo altre ricerche dei medesimi chimici Wells e Wheeler, i quali nello stesso anno [2] prepararono composti trialogenati dei metalli alcalini; ma riuscirono ad ottenerli soltanto del cesio, che sono i più stabili, del rubidio e del potassio. Con quest' ultimo metallo i composti che si ottengono sono già così instabili che gli autori poterono descriverne soltanto pochi termini, mentre del cesio Wells ne aveva descritto perfino dieci sali trialogenati diversi semplici o misti.

Al contrario i composti $NaCl.ICl_3$, $NH_4Cl.ICl_3$ si ottengono facilmente e sono abbastanza stabili.

I sali trialogenati quindi debbono attribuirsi alla trivalenza che acquistano i metalli alcalini col crescere del peso atomico, analogamente a quanto avviene nella parte opposta della classificazione naturale con gli alogeni, e perciò quelli di cesio sono i più stabili; gli altri invece non si possono attribuire a pentavalenza, bensì a combinazioni simili a quelle che riscontriamo in tutti i sali doppi, come i cloroaurati, i cloroplatinati etc.

Dimostrata pertanto sia per il comportamento fisico che per quello chimico la funzione di sale del tricloruro d'iodio, si capisce perchè esso sia solubile nell'acqua soltanto con parziale decomposizione, dando origine ad una reazione reversibile.

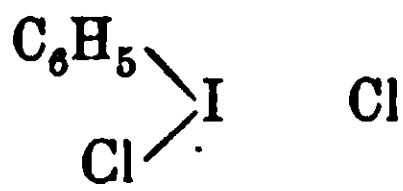
Se ora questa nuova nozione sulla funzione del tricloruro di iodio si mette in confronto con altre analoghe che ne possediamo in chimica organica, risulterà questo fatto interessante:



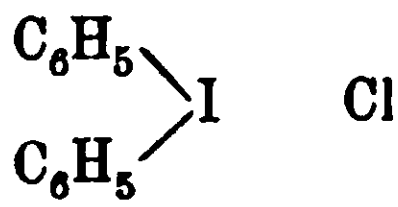
tricloruro d'iodio, è un sale;

(1) Per il medesimo motivo rimando a quella stagione le ricerche per tentare di ottenere altri sali dei radicali Cl_2Fe, Cl_2Au, Cl_2Pt, Cl_2I.

(2) Berichto XXV, 271, 543, 623.



cloroioduro di Willgerodt, (?);



cloruro di difeniliodonio, è un sale ([1]).

Ora è evidente che anche i cloroioduri debbono essere delle sostanze saline e del tipo delle altre due, segnando il termine di passaggio tra i diarriliodonii e il cloreiodonio, primo termine di questa serie di basi:

In questo indirizzo nel mio laboratorio si sono incominciate delle ricerche sui cloroioduri.

Cagliari, Istituto di Chimica Generale dell'Università, maggio, 1901.

Sulle anidridi solforica e disolforica;

di G. ODDO.

(Giunta il 28 maggio 1901).

Le notizie che si possiedono finora sull'anidride solforica sono poco precise e talune anche contradittorie.

Secondo Marignac ([2]) esistono due modificazioni isomere d'anidride, di cui una, liquida a temperatura ordinaria, bolle a 46° e cristallizza a 18° in prismi trasparenti; l'altra fibrosa come amianto, si ottiene dalla precedente col riposo, è infusibile e distilla a 100° allo stato d'anidride liquida. Nelle analisi eh'eseguì di queste due modificazioni non trovò difatti alcuna differenza di composizione.

Quest'affermazione, contradetta da Buff ([3]), nel 1870 fu confermata in gran parte da Schultz-Sellak ([4]), il quale diede per punto

([1]) Berichte deut. chem. Gesell. XXXI, 915 (1898).

([2]) Arch. scienc. phys. nat. **22**, 225 (1858); **52**, 286 (1875).

([3]) Liebig's Ann. Ch., 4 suppl., 127.

([4]) Bull. Soc. Chim. **14**, 154; Ber. deut. chem. Ges. III, 215.

di fusione della prima varietà 16°, disse che la fibrosa si liquefà a poco a poco al di là di 50°, e osservò inoltre questi due fatti interessanti: 1° che la trasformazione della varietà liquida nella fibrosa avviene quando si conserva a 25° e al di là di 27° non continua; 2° che l'anidride liquida subisce una dilatazione considerevole col calore e il suo coefficiente tra 25 e 45° è uguale a 0,0027, cioè più di $^2/_3$ di quella dei gas. Ma non ritenne le due sostanze isomere, bensì credette la fibrosa risultasse dalla liquida per polimerizzazione, come l'acido cianurico dal cianico.

Malgrado questo lavoro così esatto, Weber nel 1876 (1) ritornò a negare l'esistenza di due anidridi isomero, o una polimera dell'altra: egli dimostrò che la fibrosa si forma dalla liquida quando questa assorbe acqua, assorbimento che riesce difficile evitare del tutto: la credette quindi un prodotto d'idratazione. — Concetto che non si capisce come sia potuto sorgere nella sua mente avendo egli spesso osservato che bastano tracce d'acqua per compire la trasformazione. La vera anidride solforica pura invece si conserva secondo Weber liquida per un tempo indefinito in un tubo chiuso. Egli difatti riuscì ad ottenerla assolutamente anidra, p. f. 15°, facendola ricadere in tubo chiuso per 68 ore su anidride fosforica e raccogliendola poi nella branca del tubo che l'anidride solforica aveva lavato nel ricadere, ed era quindi esente d'ogni traccia d'umidità. Così preparata si è conservata liquida per anni.

Quest'opinione sulla natura della sostanza fibrosa non poteva essere accettata da Marignac (2), il quale nel 1877 fece osservare che anche i prodotti preparati con tutte le regole prescritte da Weber per evitare ogni traccia d'umidità dopo alcuni giorni si trasformavano nella modificazione fibrosa.

Weber, in una pubblicazione del 1886 (3), ritornando a descrivere il metodo di preparazione dell'anidride solforica liquida, mostrò che il fatto osservato da Marignac è d'attribuirsi alla qualità del vetro e asserì d'aver ottenuto un campione d'anidride solforica che si è conservata liquida per 8 anni; ma non si occupò più dell'anidride fibrosa.

Più recentemente, nel 1889, Rebs (4) ha confermato l'opinione di

(1) Poggendorff Ann. **159**, 313; Ber. deut. chem. Gesell. XIX (1886) 3187.

(2) Arch. scienc. phys. nat. [2], **58**, 228 (1877).

(3) Ber. dent. chem. Gesell XIX, 3187.

(4) Bull. Soc. chim. (1899) **1**, 717; Liebig. Ann. Ch. **246**, 356, 382.

Weber, ammettendo ch'esista una sola anidride solforica, la quale bolle a $46^0,2$ e fonde a $14^0,8$; ed egli l'ha potuto conservare liquida per due anni senza modificazione.

I trattatisti evidentemente sono divisi tra opinioni così disparate, e, per citarne alcuni, mentre Dammer (1) per l'indole della sua opera, riporta le opinioni di tutti senza commenti, Mendeleieff (2) e Richter-Piccini (3) accettano l'opinione di Weber, Erdmann (4) quella di Schultz-Sellak, e Ostwald (5) pare ritenga si possa trattare di un caso di polimorfismo, come per i due monocloruri di iodio e per lo zolfo, con la differenza che le due forme non hanno un punto di trasformazione nel quale la loro stabilità si possa permutare, ma una è sempre stabile e l'altra sempre instabile.

Che dire poi del comportamento chimico? Non si sa mai, perchè non sempre se ne fa esattamente la distinzione, se le proprietà siano loro comuni o no, e in questo caso se le reazioni che si descrivono appartengano ad una modificazione od all'altra, a meno che non fosse espressamente detto nelle memorie originali.

Questa discrepanza d'opinioni e confusione nella parte descrittiva su corpi che s'imparano subito a conoscere è senza dubbio censurabile.

Io credo d'essere riuscito a definire la questione, determinando la grandezza molecolare delle due varietà in soluzione nell'ossicloruro di fosforo: ho potuto dimostrare che la modificazione liquida a temperatura ordinaria, p. f. $13^0,8$, ha il peso molecolare corrispondente alla formola SO_3; mentre invece la modificazione fibrosa, infusibile ha la formola doppia S_2O_6. Differenze pure alquanto notevoli ho constatato nel loro comportamento chimico.

Nell'esporre le mie esperienze chiamerò quindi la prima anidride solforica e la seconda anidride disolforica.

---

(1) Band I, 627.

(2) Grundl der Ch. übers. Jawein-Thillot. 913.

(3) Tratt. Chim. inorg., III Ed. ital., 178.

(4) Lehrb. anorg. Ch. II Auf.. 244.

(5) Gruudlin anorg. Ch. 292.

Parte sperimentale

Anidride solforica.

Per prepararla ho riscaldato a bassissima temperatura a bagno di sabbia l'acido solforico fumante cristallizzato di Kahlbaum, raccogliendo in un collettore saldato alla storta che conteneva l'acido solforico fumante, e all'altra estremità era tirato in punta sottile che veniva chiusa con valvola ad H_2SO_4. Durante la distillazione lo teneva immerso in bagno ad acqua a 27-30^0 e, raccolto il prodotto, le due estremità del collettore venivano chiuse alla lampada, separandolo così dalla storta. Avveniva sempre che dopo una notte di riposo a temperatura ordinaria si trovava l' anidride solforica trasformata nella disolforica fibrosa.

Per cercare di ottenerla allo stato di liquido persistente, tentai di fare uso di un metodo diverso da quello consigliato da Weber: alla storta che conteneva l'acido solforico fumante saldai non uno, ma una serie di 5 palloncini Erlenmeyer, ad angolo retto fra di loro e l'ultimo saldato con un tubo ad U, che riempiva di pomice asciutta imbrattata d'anidride fosforica dopo aver disseccato bene tutto l'apparecchio riscaldandolo fortemente in corrente di aria secca. Versato quindi rapidamente l'acido, raccoglieva nel primo palloncino Erlenmeyer l'anidride solforica, lo distaccava dalla storta fondendo alla lampada il tratto di tubo intermedio, sovrariscaldava gli altri palloncini ancora vuoti per scacciare ogni traccia d'umidità e farla assorbire, nel caso ve ne fosse ancora, dall'anidride solforica che si trovava ad una estremità dell'apparecchio o dalla fosforica ch'era all'altra estremità; e dopo averli lasciato raffreddare, faceva subire all'anidride solforica una serie di 3 o 4 distillazioni, raccogliendo sempre nei palloncini successivi e separando alla lampada quelli già usati. Ma non raggiunsi lo scopo e sempre dopo una notte di riposo l' anidride solforica s'era polimerizzata nella disolforica fibrosa. Il metodo di Weber che ho accennato sopra resta quindi sempre da preferirsi per ottenerla allo stato di liquido persistente.

Per determinarne il peso molecolare raccoglieva in due collettori separati due frazioni diverse d' anidride solforica e l' uno e l'altro chiudevo alla lampada conservandoli sempre a bagno d'ac-

qua alla temperatura di 30°. Ne pesava uno soltanto, l'anidride dell'altro mi serviva invece per aggiungerne poche gocce al solvente, senza pesarlo, allo scopo di disidratarlo completamente; poichè, come ho detto nel descrivere il comportamento crioscopico dell'ossicloruro di fosforo, questo solvente, per quanto si cerchi di purificarlo mantiene sempre una certa quantità di idrati (o forse anche di acqua). Avviene perciò che le prime gocce d'anidride solforica, secondo l'idratazione minore o maggiore del solvente, o non vi determinano affatto abbassamento nel punto di congelazione o possono dare anche un leggero inalzamento; perchè tendono a formare dei prodotti insolubili nel solvente, i quali agiscono come corpi indifferenti. Quando però si è raggiunto il momento in cui resta nel solvente dell'anidride solforica inalterata, gli abbassamenti si succedono in modo regolare e le determinazioni non vanno più soggette, possiamo dire, a nessuna causa d'errore, se nella manualità per versare l'anidride nel tubo crioscopico si saprà evitare che avvenga idratazione.

E operando nel modo da me seguito si raggiunge pienamente anche questo scopo: io costruiva il collettore nel quale pesava poi l'anidride solforica con un'estremità lunga circa un decimetro e tirata in tubo sottile circa un mm. Assieme ad esso pesava un pesafiltri: raggiunto il momento in cui l'anidride solfòrica dell'altro collettore, che aveva versata, senza pesarla, nel solvente, vi determinava un abbassamento alquanto notevole, assumeva questo come punto di congelamento del solvente, e non più l'altro ch'esso aveva prima di disidratarlo per mezzo dell'anidride solforica; quindi da un assistente svelto faceva tagliare con la lima un pezzo di tubo del recipiente pesato, che conteneva l'anidride solforica, e mentre io, capovolgendolo in modo che per la sua punta ancora lunga e sottile venisse a funzionare come una pipetta Bekmann, faceva gocciolare l'anidride solforica dentro il tubo crioscopico, che chiudevo poi subito con turacciolo di sughero, l'assistente chiudeva nel pesafiltri il pezzettino di tubo tagliato al collettore e quindi alla lampada il collettore stesso, e si ritornava a pesare collettore e pesa filtro. Si possono impiegare senza alcun inconveniente i turaccioli di sughero per il tubo crioscopico; poichè, come dirò più tardi, i vapori d'anidride solforica non si sollevano sino alla loro altezza.

Ecco i risultati ottenuti:

1.ª *Determinazione:* Il solvente solo cristallizzava a 3,928 del termometro differenziale. Dopo averlo disidratato per l'aggiunta d'anidride solforica non pesata nel cristallizzare raggiunse i gradi 3,458: questo valore fu adottato come temperatura di cristallizzazione del solvente. Aggiungendo successivamente anidride solforica in quantità pesata si ebbe 1,362. Quindi:

Concentrazione	Abb. punto cong.	Peso molecolare
2,2902	2^0,096	75,4

2.ª *Determinazione:* Il solvente solo cristallizzava a 3,812 e dopo l'aggiunta di SO_3 non pesata per disidratarlo a 2,310, che fu preso come suo punto di congelamento. Aggiungendo successivamente anidride solforica pesata si ebbe 0,488:

Concentrazione	Abb. pnnto cong.	Peso molecolare
2,0643	1^0,822	78,1

Per SO_3 si calcola p. m. = 80,06.

Anidride disolforica.

Per prepararla e poterne disporre a piacimento ho trovato che il metodo più comodo è far arrivare il prodotto della distillazione a blando calore dell'acido solforico fumante in un tubo lungo circa cm. 50, largo da un centimetro a più: per una estremità esso viene saldato alla storta che contiene l'acido, estremità che si chiude poi alla lampada, quando la preparazione è finita; l'altra invece, di un diametro un po' inferiore a quella del tubo, è smerigliata in modo che vi si possano adattare o una valvola ad acido solforico, durante la preparazione, o, dopo, un turacciolo a tenuta perfetta. Durante la preparazione manteneva il tubo all'aria (temp. 15-18^0): la solidificazione del prodotto nella massa fibrosa poteva così avvenire subito, ma non era mai completa, ed anche quando con un po' di riposo tutto aveva preso l'aspetto di amianto, la polimerizzazione era parziale; difatti i va-

lori per il peso molecolare che si ottengono con un prodotto preparato di recente, come mostrerò, sono alquanto inferiori a quelli calcolati per S_2O_6. Si completa invece col riposo: aspettando che avvenga, conviene tenere il tubo capovolto con l'estremità a turacciolo sotto: usando tale cura, se questo per poco perde, l'acido solforico che si forma impedisce per capillarità l'ingresso d'altra umidità, e il prodotto si può conservare a lungo inalterato. Si constata intanto che mentre esso si era depositato durante la preparazione nella parte più declive del tubo, poscia, sublimando, arriva a tapezzarlo completamente di lunghe fibre splendenti, d'aspetto d'amianto.

Volendo poi adoperare il prodotto, difficilmente si riesce ad averlo in piccoli pezzi per strappamento. Io ho trovato invece più conveniente di tirarne dal tubo una certa quantità per mezzo di un filo di ferro ben pulito e robusto terminante ad uncino, e farla cadere in un mortaio di porcellana profondo: la nubecola bianca che subito si solleva impedisce, come dirò meglio più oltre, l'attacco dell'umidità per tutta la massa, che si può comodamente ridurre in pezzi della grandezza desiderata, senza alcun inconveniente, pigliandola con una pinza di platino o, in mancanza di questa, anche con una a punte di osso, le quali non vengono alterate; e tagliandola con una forbice d'acciaio ben pulita, esente d'ossido.

È bene poi avvertire che dei pezzettini così ottenuti non conviene metterne assieme parecchi in un medesimo pesa filtro, perchè ritornano a saldarsi molto facilmente. Conviene quindi isolarli in singoli pesa filtri; e con questa cura si eviterà ogni perdita di tempo e quindi di prodotto nel passare la sostanza dal pesa filtro nel crioscopo. Per rendere agevole quest'operazione ed evitare ogni causa d'errore o renderle trascurabili, io seguiva il seguente processo: un assistente apriva il pesa filtro in vicinanza del tubo laterale del crioscopo, io per mezzo d'una pinza a punte d'osso toglieva rapidamente il pezzo d'anidride da un oggetto e lo passava nell'altro; e mentre l'assistente chiudeva il pesa filtro, io chiudeva il crioscopo e le perdite diventavano quasi nulle. Debbo poi accennare che appena introdotto il pezzo d'anidride nel crioscopo cessa la sublimazione di essa, anche lasciando il crioscopo aperto, e quindi non è necessaria una fretta eccessiva.

L'anidride disolforica si scioglie nell'ossicloruro di fosforo con una certa lentezza; occorre agitare per alcuni minuti, tenendo il tubo crioscopico fuori del bagno freddo.

Per le determinazioni ho seguito il metodo descritto per l'anidride solforica: ho aggiunto cioè prima dei pezzettini non pesati d'anidride (talvolta era sufficiente uno) sino ad ottenere la completa disidratazione del solvente, e quindi un abbassamento notevole nel punto di congelamento di esso. Anche in questo caso se il pezzo d'anidride aggiunta al solvente non era sufficiente alla completa disidratazione di esso notai, che la temperatura di congelamento o non si abbassava, o anche talvolta aumentava d'un poco.

Ecco i risultati ottenuti con anidride disolforica preparata da lungo tempo.

Il solvente solo cristallizzava a 4,2122. Dopo l'aggiunta di S_2O_6 non pesata cristallizzava a 2,929, che fu preso come punto di congelamento del solvente. Aggiungendo successivamente anidride disolforica in quantità pesata cristallizzò a 2,145. Perciò:

Concentrazione	Abbass. punto cong.	Peso molecolare
1,9322	0,784	170,05

Le seguenti determinazioni furono eseguite in serie; i valori ottenuti tuttavia sono abbastanza concordanti, ciò che dimostra l'esattezza del metodo:

Il solvente solo cristallizzava a 4,898. Dopo l'aggiunta di S_2O_6 non pesata cristallizzava a 4,569, che fu preso come punto di congelamento di esso.

Concentrazione	Abb. punto cong.	Peso molecolare
2,0360	0^0,843	166,6
3,1505	1 ,347	161,38
3,8400	1 ,682	157,5

Per S_2O_6 si calcola p. m. = 160,12.

Questi risultati, non lasciano alcun dubbio che la modificazione fibrosa sia dimera della liquida.

Riporto finalmente una serie d'esperienze eseguite con anidride disolforica preparata da recente:

Il solvente solo cristallizzava a 3,625. Dopo l'aggiunta d'anidride non pesa ta cristallizzava a 3,155, valore che fu assunto come punto di congelamento del solvente.

Concentrazione	Abb. punto cong.	Peso molecolare
1,9893	1,119	122,66
4,0609	2,365	118,47
4,4510	2,543	120,77

Caratteri differenziali tra l' anidride solforica e la disolforica.

Caratteri fisici. Queste due anidridi si differenziano sia per caratteri fisici, che per alcuni caratteri chimici. Sui caratteri fisici io debbo ripetere già quanto in parte si conosce. L'anidride solforica cristallizza in prismi alquanto trasparenti p. f. 14°,8. In quanto al suo punto d'ebollizione da Mitscherlich fu dato 35°, da Schultz-Sellak 46°, da Buff 46-47°, da Fischer 52-56°. Io non ho ancora l' apparecchio adatto per darne con esattezza la cifra, vi ritornerò in occasione di altri lavori su questa sostanza. Si conserva bene inalterata in bagno a 27-30°.

L'anidride disolforica invece non fonde ma si decompone: se si riscalda a pressione ordinaria, a circa 50° incomincia a fornire SO_3, che si può raccogliere; ma a questa temperatura la dissociazione è molto lenta e dopo circa mezz' ora di riscaldamento, anche operando con discreta quantità di sostanza, se ne raccoglie appena qualche goccia; progredisce più rapidamente coll'innalzarsi della temperatura e a 100° ha acquistato tale celerità da potersi raccogliere l' anidride solforica come quasi in una distillazione ordinaria, senza che mai la disolforica arrivi a fondere. Se si riscalda in tubo chiuso, pieno quasi per un terzo, a bagno di H_2O bollente, con molta lentezza va diventando liquida, sino a fondere completamente; ma la lentezza con la quale si compie il fenomeno ci avvisa che non si tratta di semplice fusione senza alterazione della sostanza, bensì della solita dissociazione; difatti tolto il tubo dal bagno caldo, lasciandolo raffreddare sino a temperatura ordinaria di 20-25°, rimane liquida per molto tempo e mostra tutte le proprietà dell'anidride solforica.

Anche nel vuoto non si riesce a distillarla senza dissociazione: se si mette nel primo della serie dei palloncini Erlenmeyer saldati fra di loro, che ho descritto avanti, dell'anidride disolforica, e si fa il vuoto, a temperatura ordinaria a poco a poco sparisce, il palloncino che la contiene si ricopre di rugiada, raffreddandosi; ma nulla si condensa nei palloncini successivi, se sono tenuti a temperatura ordinaria; se invece vengono raffreddati con miscuglio frigorifero vi si possono raccogliere piccole quantità di anidride solforica cristallizzata sui prismi caratteristici.

Caratteri chimici. In questa prima memoria farò cennno soltanto di pochi caratteri differenziali, riservandomi un'ampia trattazione in lavori successivi.

Il fatto più appariscente delle due anidridi è quello di agire come forti disidratanti; però la solforica si comporta molto più attivamente della disolforica, come mostrano le seguenti esperienze:

1. Se una goccia d'anidride solforica cade su un pezzo di stoffa o su un tessuto organico, li carbonizza immediatamente e negli animali produce assieme ulcerazioni profonde; al contrario l'anidride disolforica, cadendo sulle stoffe, non le altera, a meno che non vi resti tanto tempo da idratarsi; si può prendere non solo con pinze a punte d'osso, senza che queste si alterino, come ho avuto occasione di dire, ma anche con le dita; e tra queste perfino l'ho potuto premere per impastarla, senza risentirne alcun danno.

2. Era stato osservato da Schultz-Sellak che l'anidride solforica si scioglie immediatamente nell'acido solforico, e invece la disolforica molto lentamente; io ora ho osservato che se l'acido solforico si raffredda e si gettano dentro di esso dei pezzi d'anidride disolforica e quindi pezzettini di ghiaccio, anche numerosi, non avviene alcuna reazione violenta, e occorrono parecchi minuti e una continua agitazione affinchè sparisca.

Tali caratteri differenziali di grande rapidità di reazione con l'anidride solforica e maggiore lentezza con la disolforica si ripetono con le sostanze organiche definite, purchè si abbia la cura d'evitare ogni innalzamento brusco di temperatura, che, provocando una rapida dissociazione dell'anidride disolforica in solforica, farebbe attribuire a quella il comportamento di questa. E così, per citare qualche esempio, se si versa anidride solforica su poi-

vere di canfora reagisce energicamente fluidificandola in parte e in parte anche carbonizzandola; viceversa se si mescolano intimamente a temperatura ordinaria anidride disolforica e polvere di canfora, nulla avviene; e soltanto quando si è premuto per un po' di tempo il miscuglio, incomincia la reazione: ma appena insorta lo sviluppo di calore è tale da provocare la dissociazione istantanea di tutta l'anidride disolforica in solforica e quindi una reazione energica e brusca con un risultato finale uguale al precedente.

E senza andare più oltre per ora terminerò accennando qualche altro fatto interessante delle due anidridi.

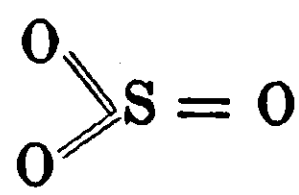
L'anidride solforica non reagisce con nessun metallo: io ne ho versato parecchie gocce in vari tubi da saggio asciutti e in ciascuno ho fatto cadere un metallo diverso: ho osservato che il potassio e il sodio galleggiano sull'anidride rimanendo inalterati; gli altri metalli, come Mg, Zn, Cu, Sn, Pb, Hg, Ni, Cd, anche se in polvere, vi restano al fondo ugualmente inalterati.

Ma ancora più inaspettato è il fatto che nemmeno gli ossidi vi reagiscono: io ho eseguito l'esperienze mettendo l'ossido in polvere in fondo al tubo da saggio e versandovi sopra l'anidride in notevole quantità: constatai che con ossido di sodio avviene subito una reazione, che però con eccesso d'anidride non continua. L'ossido impiegato però provveniva da ossidazione lenta del sodio in vaso che non chiudeva bene ed era esente di petrolio, ed evidentemente doveva contenere dell'idrato: a ciò si deve se reagì soltanto in parte. Gli ossidi di Hg, Sn, Zn, Cu, Pb, Ba non reagiscono del tutto o danno origine al momento del contatto ad un leggero sibilo, forse dovuto a traccia d'idrati o d'umidità; ma con un eccesso d'anidride restano inalterati e nuli'altro si osserva nel miscuglio anche agitandolo.

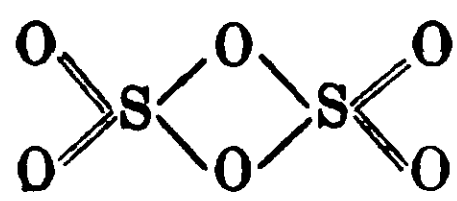
Dirò finalmente che l'anidride disolforica resta inalterata anche per giorni interi, se se ne mette qualche pezzo al fondo di un tubo da saggio aperto: essa in parte si sublima sino a raggiungere una piccola altezza del tubo, ma al di sopra si forma una nubecula bianca, in forma di menisco convesso, che se non è agitata non si solleva a riempire tutto il tubo, ma protegge l'anidride sottostante dall'attacco dell'umidità dell'aria. Se invece si tiene in vaso slargato continua a spargere sempre densa nube bianca finchè si consuma.

L'anidride solforica invece, conservata al fondo di un tubo da saggio aperto, si trasforma presto nella disolforica.

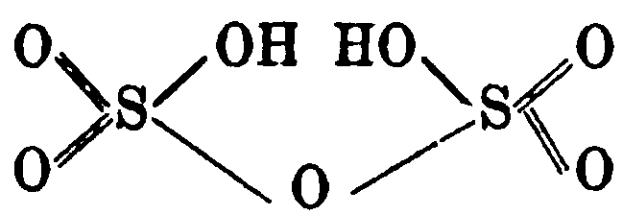
Se ammettiamo l'atomo di zolfo essavalente, essendo la formula dell'anidride solforica:



quella della disolforica possiamo rappresentarla con l'altra:



Il suo primo termine d'idratazione è quindi l'acido disolforico



Riguardo poi alla stabilità di queste due anidridi, in funzione della temperatura, essendo la solforica stabile a temperatura superiore ai 27° e la disolforica a temperatura inferiore; e riguardo alla maggiore avidità che mostra SO_3 a combinarsi, avidità che la fa quasi paragonare ad un composto non saturo, accennerò un mio concetto che vale molto per lo meno come mezzo mnemonico.

Ammettiamo che gli atomi d'ossigeno abbiano la forma d'un elissoide e siano disposti simmetricamente attorno all'atomo di zolfo come sui lati d'un triangolo equilatero, di cui lo zolfo occupa il centro: vibrando a bassa temperatura vengono ad urtarsi per gli estremi nelle loro escursioni: ne risulterà una tensione esterna — per adottare l'espressione in uso — paragonabile a quella che Baeyer ammise per i composti trimetilenici: da ciò la grande tendenza alle combinazioni che ha l'anidride solforica; e quando non può addizionare altri corpi perchè o non ne trova, o non si prestano, basta una causa perturbatrice qualunque, come tracce d'umidità, per far ruotare un atomo d'ossigeno e dare l'anidride disol-

forica, addizionando un'altra molecola di se stessa: ciò avviene difatti a temperature inferiori a 25°. Se invece si riscalda gli atomi si allontanano e nelle vibrazioni non si urtano; finisce quindi la tensione esterna noll' anidride solforica e il corpo diventa stabile. Ciò avviene difatti a partire da 27° in su, temperature alle quali riesce facile conservare l'anidride solforica inalterata.

Ripetendo il ragionamento inverso per l'anidride disolforica ci spieghiamo ugualmente perchè essa sia stabile a bassa temperatura e tenda a dissociarsi alle temperature alle quali SO_3 è stabile, e perchè inoltre alle temperature alle quali è stabile non mostri l'avidità di combinazione dell'anidride solforica e si avvicini per i suoi caratteri a confronto di essa quasi ad un composto saturo e senza tensione.

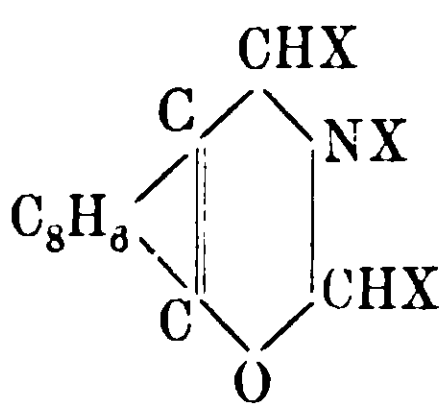
Cagliari. Istituto di chimica generale dell'Università, Maggio 1901.

Reazione generale di condensazione fra βnaftolo, aldeidi e amine;

nota III di MARIO BETTI.

(Giunta il 25 maggio 1901).

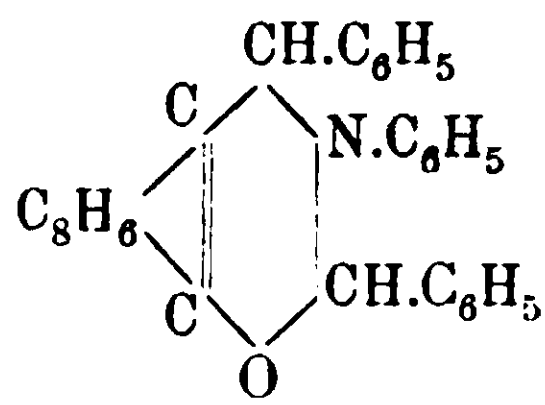
Facendo reagire il βnaftolo con varie aldeidi e amine primarie si ottengono, come ho dimostrato [1], dei prodotti di condensazione contenenti il nucleo βnaftossazinico:



Così, per es. da βnaftolo, benzaldeide e anilina si forma un com-

[1] Gazz. chim. ital. XXX, 1900 (II) 310 e XXXI, 1901 (I) 377.

posto al quale è stata assegnata la formula di struttura:



Sostituendo l'anilina con altre amine primarie, tanto aromatiche quanto alifatiche, ho ora ottenuto analogamente dei composti, che non solo confermano del tutto la generalità della reazione e la interpetrazione ora ricordata, ma permettono anche di tirare alcune conclusioni sul modo col quale la condensazione si compie e di chiarire quindi il meccanismo della sintesi.

Sono particolarmente le prove fatte colla benzilamina e coll'amilamina che da questo punto di vista presentano molto interesse.

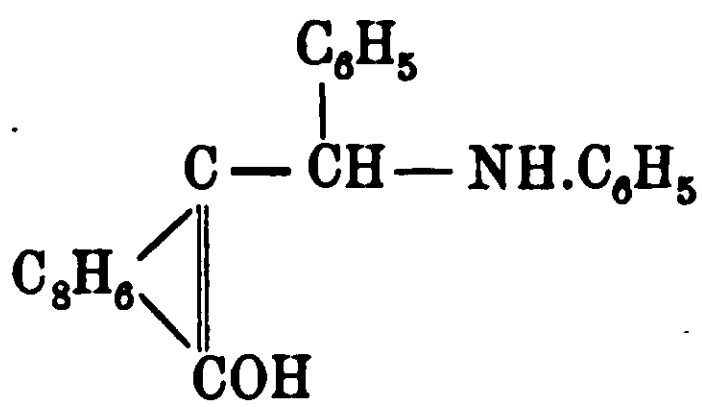
La maggior parte del prodotto della reazione è anche in questi casi il derivato ossazinico, ma nelle prime porzioni che si ricavano dal liquido, è contenuto un composto secondario, che particolarmente colla benzilamina si forma in quantità sufficiente per permetterne lo studio.

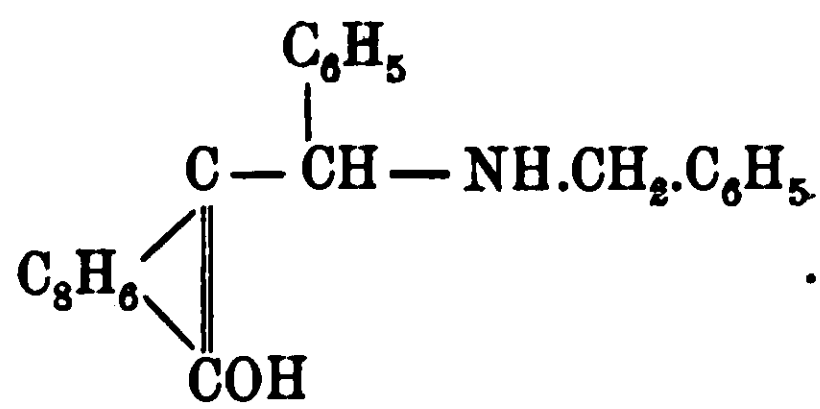
Per mezzo di cristallizzazioni frazionate si può giungere ad isolare dalla βnaftossaziua quel prodotto secondario. Esso è formato da una molecola di βnaftolo, una di aldeide e una di base con l'eliminazione di una molecola d'acqua. Sciolto in benzina dà con una soluzione eterea di cloruro ferrico una intensissima colorazione violetta scura (1). Con anidride acetica fornisce un derivato biacetilico, il quale non dà più alcuna colorazione con cloruro ferrico, neppure a caldo. Per tutte le sue proprietà è perfettamente analogo ai prodotti di addizione del βnaftolo colle basi aldeidoaminiche, da me altra volta descritti (2), e confrontandolo alla βnaftol-benzal-anilina gli si può attribuire una formula di strut-

(1) Perchè queste reazioni col cloruro ferrico riescano molto nettamente, è d'uopo sciogliere pochi milligrammi di composto in uno o due cm.³ di benzina e aggiungere poi una sola goccia di soluzione di cloruro ferrico anidro in etere assoluto. Se si aggiunge troppo cloruro ferrico, la colorazione anche la più intensa sparisce istantaneamente.

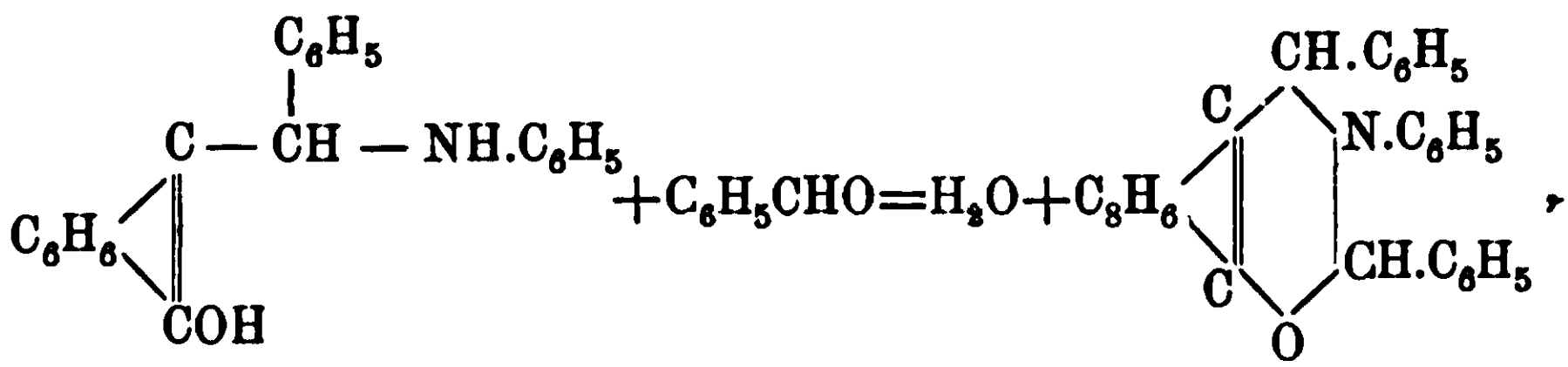
(2) Gazz. chim. ital. XXX, 1900 (II) 301.

tura del tutto analoga:





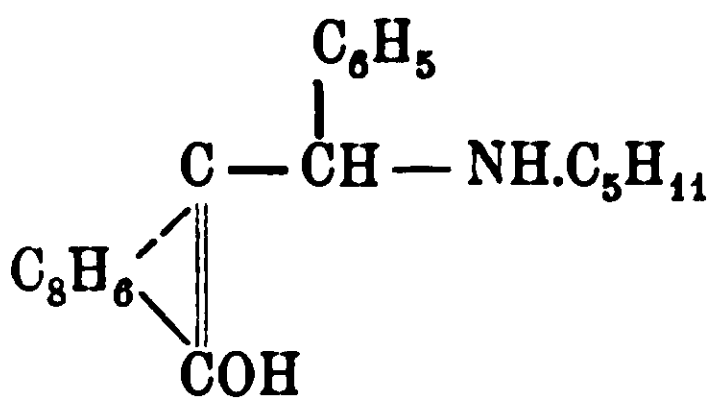
Come fu descritto nella nota precedente [1], la βnaftol-benzal-anilina, reagendo con una molecola di benzaldeide forma la βnaftossazina benzal-anilinica:



così il composto benzilaminico può, analogamente, fornire l'ossazina benzal-benzilaminica. Si può dunque considerare come un termine intermedio della sintesi di questa.

È facile capire perchè si trovi prevalentemente nelle prime porzioni di ossazina che si depositano. Esso non è molto solubile in alcool e così cristallizza in parte dalla soluzione alcoolica delia sostanze messe a reagire. La porzione che in tal modo si separa non può più reagire colla seconda molecola di benzaldeide, che si trova nel liquido, e compire l'ulteriore fase della reazione, come fa invece la parte rimasta disciolta.

Nel caso dell'amilamina, il corrispondente composto secondario:



è molto più solubile di quello benzilaminico, e si ottiene soltanto

[1] Gazz. chim. ital. XXXI, 1901 (I) 377.

in piccolissima quantità, perchè rimanendo per la maggior parte in soluzione può reagire quasi completamente colla seconda molecola d'aldeide.

Quando si impiegano l'etil- o la metil-amina, verosimilmente si formano pure analoghi composti secondarî, ma essendo essi ancor più solubili del derivato amilaminico, non cristallizzano dal liquido in reazione e perciò tutto si trasforma nel derivato ossazinico. È per questa ragione che adoperando tali basi non si ottiene neppure una traccia del composto secondario, mentre si formano naftossazine di proprietà perfettamente analoghe a quelle derivanti dalle altre basi (1).

Dai fatti ora esposti si può concludere che in una delle successive fasi della reazione generale da me studiata, si formano, *transitoriamente*, composti analoghi ai prodotti d'addizione delle basi aldeido-aminiche col βnaftolo. Questo poteva già argomentarsi dal fatto, ricordato nella precedente memoria (loco cit. pag. 382), che tali composti d'addizione possono anche essi condurre alla sintesi delle naftossazine; ma l'averli ora trovati fra i prodotti stessi della reazione generale, dà a questa ipotesi una decisiva conferma.

Dietro tale interpetrazione le due molecole di aldeide agiscono in modo diverso e la reazione sembra si compia secondo le seguenti fasi:

Appena i componenti vengono mescolati in soluzione alcoolica, una molecola di aldeide e una di amina reagiscono con eliminazione d'una molecola d'acqua, e si forma la base aldeido-aminica:

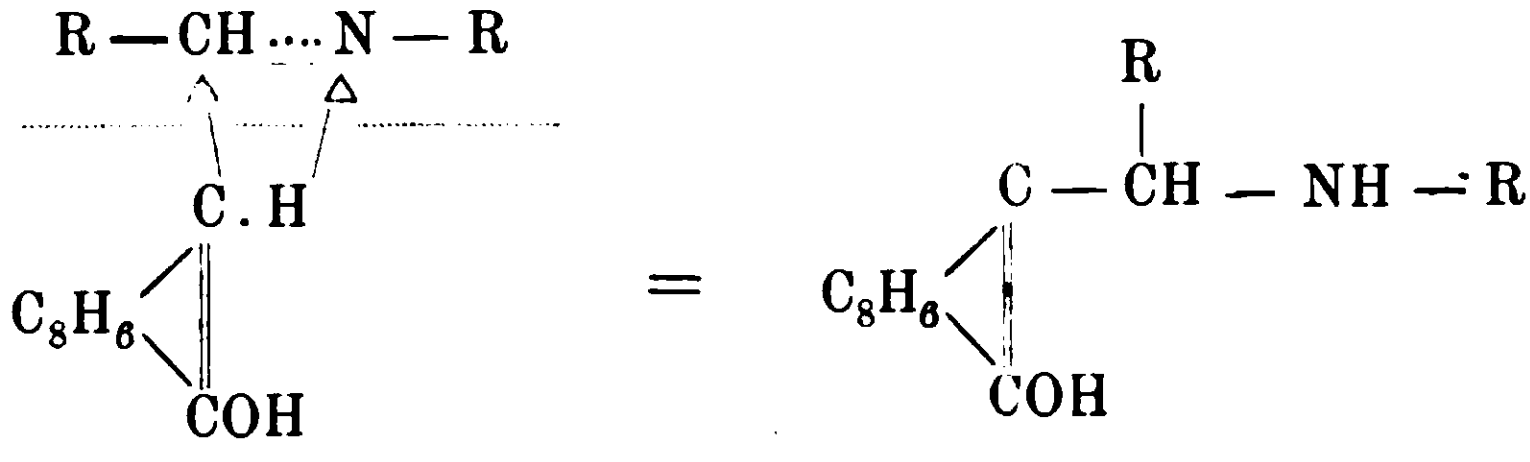
$$R - CHO + R - NH_2 = R - CH = N - R + H_2O;$$

probabilmente il riscaldamento che subito si osserva è dovuto a questa reazione.

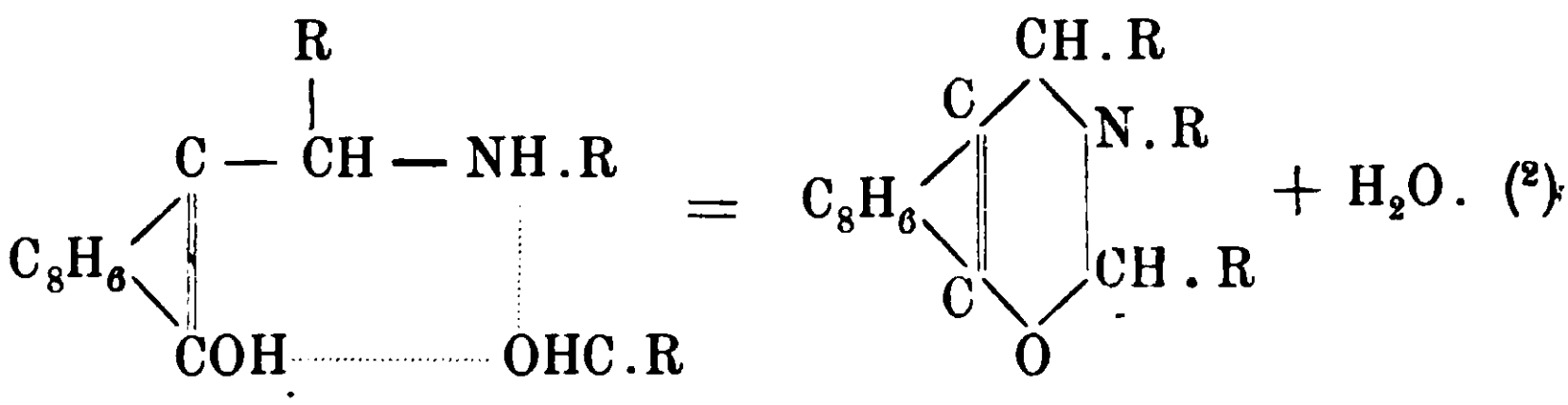
La base aldeido-aminica così formata, reagendo col βnaftolo, dà

(1) Tutte queste naftossazine, come la benzal-anilinica, altra volta descritta, e la benzal-p-toluidinica che ora ho preparato per poterla confrontare con quella, presentano la più grande rassomiglianza nelle loro proprietà. Con cloruro ferrico *a freddo* non danno alcuna colorazione, ma se si fa bollire si osservano dei colori rossi o violacei assai intensi, che scompaiono col raffreddamento e si producono di nuovo scaldando. Con acido cloridrico al 20 %, anche per prolungata ebollizione, si decompongono soltanto in piccola parte. Con potassa caustica al 25 e anche al 50 % non subiscono neppure una minima alterazione.

luogo ad un prodotto d'addizione il quale, come altra volta ho mostrato [1], si forma secondo lo schema seguente:



Finalmente la seconda molecola di aldeide, che si trova in soluzione, reagisce con tale composto e, con una seconda eliminazione di acqua, forma il derivato βnaftossazinico:



Parte sperimentale.

Il modo di preparazione delle naftossazine descritte nella nota presente è all'incirca lo stesso per tutte. Alla soluzione alcoolica del βnaftolo e della benzaldeide si aggiunge la base diluita con un pò d'alcool: si produce un leggero riscaldamento spontaneo e dopo circa 24 ore di riposo comincia a formarsi della sostanza solida e in due o tre giorni si ottiene così la maggior parte del prodotto; soltanto le ultime frazioni si separano assai lentamente. Infine sia concentrando il liquido, sia aggiungendovi acqua, si ricavano ancora piccole quantità di composto.

---

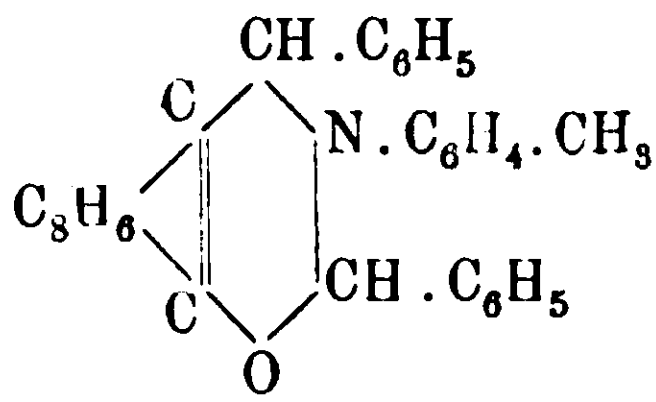
[1] Gazz. chim. ital. XXX, 1900, (II), 301.

[2] Come fu mostrato specialmente da von Miller e Plöchi (Berichte, XXV (1892), 2020), non tutte le aldeidi danno luogo alla formazione di basi aldeido-aminiche del tipo della benzal-anilina. Sarà interessante esaminare se anche in tali casi si forma il composto ossazinico, il quale, secondo l'interpetrazione ora data, sta appunto in relazione a composti del tipo: R — CH = N — R.

βNAFTOLO, BENZALDEIDE E P-TOLUIDINA.

Il prodotto greggio viene esaurito con alcool bollente, nel quale è quasi affatto insolubile. Si purifica sciogliendolo in poca benzina e riprecipitandolo per aggiunta di ligroina. Si ottiene così una polvere bianchissima, cristallina, che a 190° ingiallisce e a 205° fonde. Con cloruro ferrico dà, *soltanto a caldo*, un' intensa colorazione rosso-violacea.

Il composto è la *βnaftossazina-benzal-p.toluidinica* (1,3 difenil-2 tolil-4,2 βnaftoisossazina):



Analisi:

I. gr. 0,2618 dettero gr. 0,8323 di CO_2 e gr. 0,1416 di H_2O.
II. „ 0,3348 „ cm³ 9,5 di azoto a 11°,8 e 747 mm.

	trovato I.	trovato II.	calcolato per $C_{31}H_{23}ON$
C %	86,71	„	87,12
H „	6,01	„	5,86
N „	„	3,34	3,28

L'anidride acetica bollente la scioglie a caldo con colore giallo rossastro, che scompare a freddo. Col riposo si formano dei grossi cristalli romboedrici, incolori, trasparenti che fondono a 205-206° e non sono che la sostanza immutata.

Analisi:

gr. 0,2128 dettero gr. 0,6766 di CO_2 e gr. 0,1138 di H_2O.

	trovato	calcolato per $C_{31}H_{23}ON$
C %	86,91	87,12
H „	5,94	5,86

Per un derivato mono-acetico si calcolerebbe C $^0/_0$ 84,44 e H $^0/_0$ 5,76.

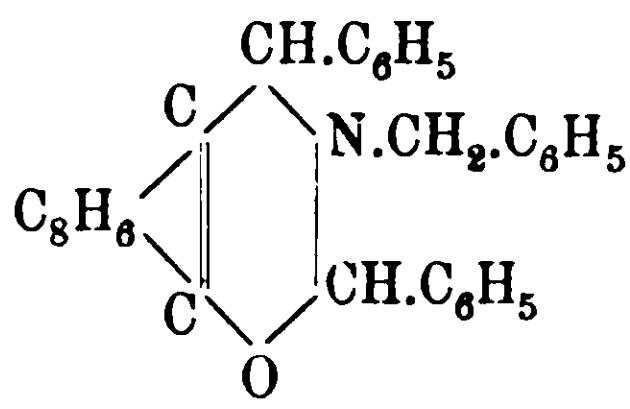
βNAFTOLO, BENZALDEIDE E BENZILAMINA.

Il prodotto greggio della reazione è una sostanza bianca, granulosa che ad ingrandimento risulta costituita da grumi opachi, cristallini mescolati con degli aghetti lucenti. Dà con cloruro ferrico *a freddo* una intensissima colorazione violetta scura; fonde a circa 155°. Facendo bollire a lungo e ripetutamente con alcool al 90 $^0/_0$ passa in soluzione soltanto in piccole parte e rimane indisciolta una sostanza polverulenta, bianca che fonde a circa 180° e non dà più la colorazione con cloruro ferrico. La parte disciolta dall'alcool cristallizza col raffreddamento in lunghi e grossi aghi lucenti, che a circa 140° fondono e si colorano con cloruro ferrico in violetto scuro.

Le ultime porzioni che si ricavano sono costituite esclusivamente da sostanza non solubile in alcool.

βnaftossazina benzal-benzilaminica. La parte del prodotto greggio non disciolto dall'alcool al 90 $^0/_0$ costituisce la maggior quantità del prodotto. Si purifica sciogliendola a caldo in poca benzina e aggiungendo a questa circa un volume doppio di ligroina. Lentamente si deposita una polvere cristallina bianchissima che *a freddo* non dà più alcuna colorazione con cloruro ferrico; scaldando si ottiene invece un color rosso rubino che scompare di nuovo col raffreddamento. Il composto fonde a 187°; fatto bollire anche per lungo tempo con acido cloridrico al 20 $^0/_0$ non si altera quasi affatto.

È la *βnaftossazina benzal-benzilaminica* (1,3 difenil-2 benzil-4,2 βnaftoisossazina):



Analisi:

I. Gr. 0,2225 dettero gr. 0,7086 di CO_2 e gr. 0,1180 di H_2O.
II. „ 0,2344 „ „ 0,7461 „ „ 0,1250 „
III. „ 0,4660 „ cm^3 13,7 di Azoto a 12^0 e 753 mm.

	trovato			calcolato per $C_{31}H_{23}ON$
	I	II	III	
C %	86,86	86,81	„	87,12
H „	5,89	5,93	„	5,86
N „	„	„	3,49	3,28

Azione dell'anidride acetica. La βnaftossazina ora descritta, fatta bollire per pochi minuti a fiamma diretta con un eccesso di anidride acetica, vi si scioglie lentamente. Col raffreddamento si formano delle rosette di piccoli cristalli bianchi. Filtrati e lavati con alcool caldo fondono a 190^0 e sono abbastanza puri per l'analisi. Decomponendo con acqua l'anidride acetica in eccesso si ottiene ancora una piccola quantità di prodotto. Esso con cloruro ferrico si colora soltanto a caldo, come il composto primitivo, col quale ha anche in comune i caratteri di solubilità. Con potassa caustica al 25 % e anche al 50 %, e con acido cloridrico al 20 % non si decompone neppure a bollore.

L'analisi conduce a valori corrispondenti ad un derivato monoacetilico:

$$C_{31}H_{24}(C_2H_3O)ON$$

I. gr. 0,2244 dettero gr. 0,6980 di CO_2 e gr. 0,1184 di H_2O.
II. „ 0,2514 „ „ 0,7786 „ „ 0,1304 „

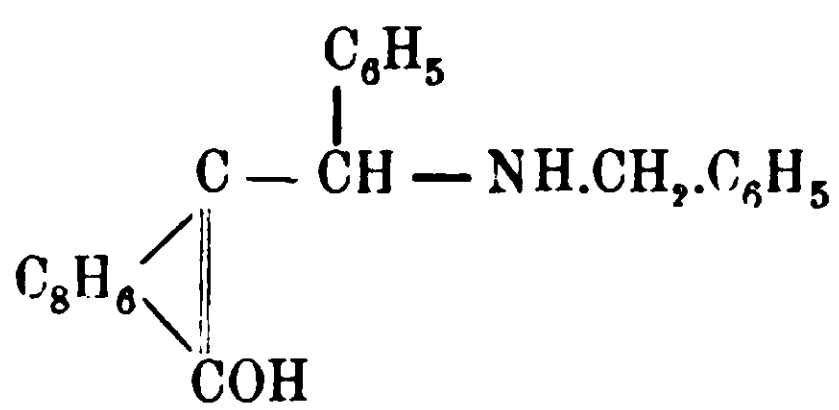
	trovato		calcolato per $C_{33}H_{27}O_2N$
	I	II	
C %	84,84	84,46	84,44
H „	5,86	5,76	5,76

Per la βnaftossazina inalterata si calcola C % 87,12 e H % 5,86.

βnaftol-benzal-benzilamina. La parte del prodotto greggio disciolta si nell'alcool al 90 % bollente, cristallizza da questo in grossi

aghi lucenti. Ricristallizzata dallo stesso solvente fonde a 145°, e per lunga ebollizione con acido cloridrico al 20 % si decompone quasi del tutto, con svolgimento di aldeide benzoica. Con cloruro ferrico dà, *a freddo*, una colorazione violetta scura che anche con una piccolissima quantità di sostanza è intensissima. È per questo che il prodotto greggio della reazione, anche dopo trattato con alcool bollente, presenta tuttavia tale reazione dovuta soltanto al composto secondario.

I valori analitici corrispondono a un prodotto di addizione della benzal-benzilamina col βnaftolo:

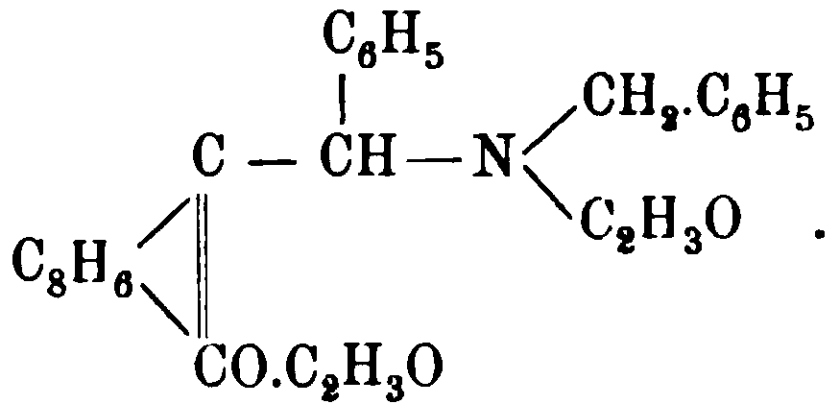


I. gr. 0,2292 dettero gr. 0,7113 di CO_3 e gr. 0,1295 di H_2O
II. „ 0,3102 „ cm³ 10 di azoto a 11° e 763 mm.

	trovato I	trovato II	calcolato per $C_{24}H_{21}ON$
C %	84,64	„	84,96
H „	6,27	„	6,20
N „	„	3,88	4,12

Azione dell'anidride acetica. Il composto vi si scioglie assai facilmente ed il liquido bollente è di color rosso aranciato. Col raffreddamento ritorna quasi incoloro, ma non cristallizzano che pochi mammelloni a struttura raggiata. Decomposto l'eccesso dell'anidride acetica per mezzo dell'acqua, si ottiene, una massa solida, che si cristallizza dall'alcool bollente. Aggregati sferici, di colore giallastro che fondono a 166°. Con cloruro ferrico non danno a freddo alcuna colorazione, e neppure facendo bollire per un pò di tempo.

I valori analitici corrispondono a quelli che si calcolano per un derivato di-acetilico:

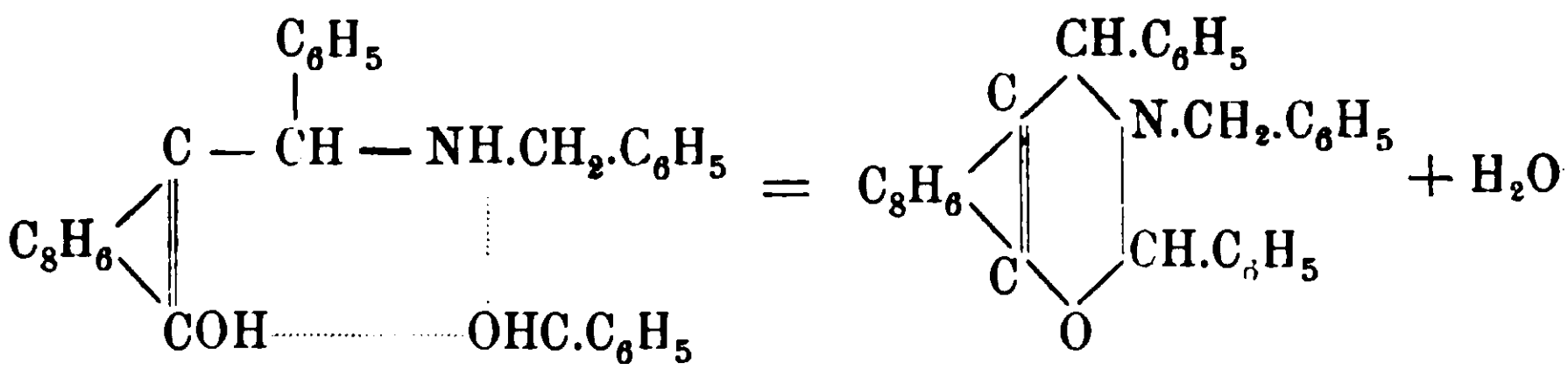


Gr. 0,3193 dettero gr. 0,9312 di CO_2 e gr. 0,1711 di H_2O.

	trovato	calcolato per $C_{28}H_{23}O_3N$
C %	79,54	79,44
H „	5,95	5,91

Azione dell'aldeide benzoica. Si scalda una piccola quantità del composto con poche goccie di benzaldeide, con precauzione in tubo da saggio fino a fusione completa. Si libera dell'acqua e rimane uno sciroppo denso giallastro, che ricoperto con alcool, si trasforma in una polvere bianca. Questa viene trattata con alcool bollente nel quale è quasi affatto insolubile. Fonde a circa 185°, è facilmente solubile in benzina e ne riprecipita per aggiunta di ligroina. Con cloruro ferrico dà, *soltanto a caldo*, una colorazione rosso-rubino che scompare col raffreddamento: corrisponde insomma completamente alla βnaftossazina benzal-benzilaminica poco avanti descritta.

La sua formazione avviene secondo lo schema seguente:



La βnaftol-benzal-benzilamina può perciò essere considerata come termine intermedio della sintesi del composto ossazinico.

βNAFTOLO, BENZALDEIDE E AMILAMINA.

Il prodotto greggio fonde a circa 135° e dà *a freddo* un'intensa colorazione violetta con cloruro ferrico. Anche in questo caso si

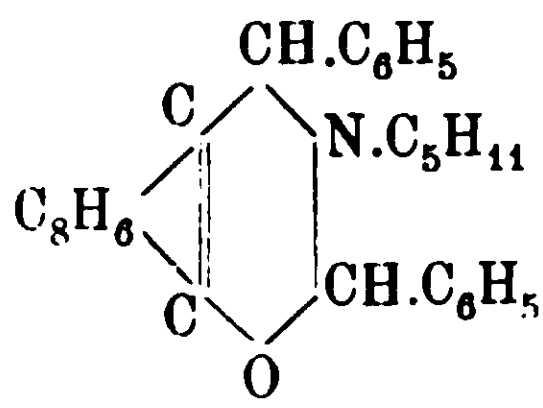
ha un miscuglio di ossazina e di composto secondario. La separazione delle due sostanze è assai più difficile che non quella dei derivati benzilaminici, perchè la βnaftossazina, alquanto solubile nell'alcool bollente, cristallizza in piccola parte insieme al composto secondario, ed oltre a ciò questo si forma anche in proporzione assai scarsa.

Da una prima preparazione fatta in presenza di una quantità grande di solvente e a temperatura della stanza piuttosto alta, ottenni soltanto una piccolissima porzione di composto secondario. Ripetendo l'operazione con eguali quantità dei componenti ma disciolti in poco alcool e mantenendo il matraccio raffreddato con acqua, se ne forma una proporzione maggiore.

Come nel caso della benzilamina le ultime frazioni di prodotto non contenevano più affatto il composto secondario.

βnaftossazina benzal-amilaminica. Il prodotto greggio trattato anche per pochi minuti con alcool bollente e spremuto alla tromba, non dà più, *a freddo,* alcuna colorazione con cloruro ferrico, ed è perciò completamente privo di composto secondario. Si può ricristallizzarlo sia da una soluzione benzinica per aggiunta di ligroina, sia sciogliendolo con prolungata ebullizione in una quantità piuttosto grande di alcool. Si ottengono così dei cristalletti romboedrici che fondono a 141° e che con cloruro ferrico danno, *soltanto a caldo,* un colore rosso violaceo, che sparisce coi raffreddamento.

L'analisi dà valori corrispondenti alla *βnaftossazina benzal-amilaminica* (1.3 difenil-2 amil-4,2βnaftoisossazina):



I. gr. 0,2398 dettero gr. 0,7478 di CO_2 e gr. 0,1641 di H_2O

II. „ 0,4066 „ cm³ 12,3 di azoto a 13°,3 e 762 mm.

	trovato I	trovato II	calcolato per $C_{19}H_{19}ON$
C %	85,05	»	85,50
H »	7,60	»	7,13
N »	»	3,61	3,44

Azione dell'anidride acetica. Si opera in modo analogo a quello già varie volte descritto. Il prodotto che si ottiene, ricristallizzato da molto alcool bollente, ha l'aspetto del tutto eguale alla sostanza primitiva, fonde come quella a 141°, e dà con cloruro ferrico fenomeni identici.

Dall'analisi si riconosce che l'anidride acetica non agisce sulla βnaftossazina benzal-amilaminica:

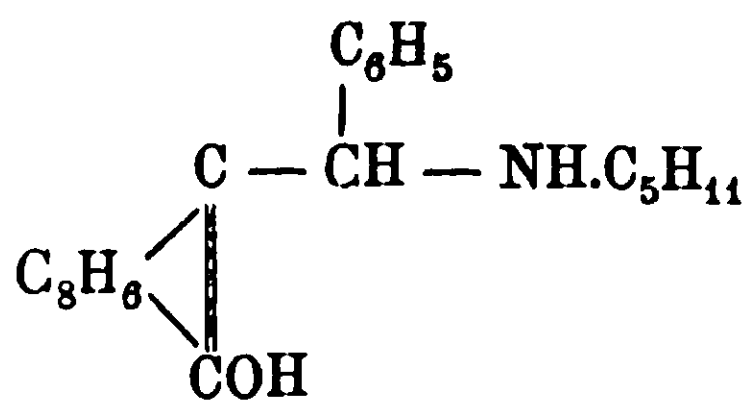
gr. 0,2445 dettero gr. 0,7630 di CO_2 e gr. 0,1584 di H_2O.

	trovato	calcolato per $C_{19}H_{19}ON$
C %	85,11	85,50
H »	7,20	7,13

Per un derivato monoacetilico si calcolerebbe C % 82,85 e H % 6,90.

βnaftol-benzal-amilamina. Col raffreddamento dall'alcool bollente col quale è stato esaurito il prodotto greggio della reazione, cristallizzano grossi e lunghi aghi bianchi. Purificati ripetutamente dall'alcool sono del tutto privi di ossazina e fondono a 120°. Con cloruro ferrico *a freddo*, danno un'intensissima colorazione violetta scura.

I valori analitici corrispondono ad un prodotto di addizione del βnaftolo colla benzal-amilamina:



Gr. 0,1811 dettero gr. 5523 di CO_2 e gr. 0,1278 di H_3O.

	trovato	calcolato per $C_{22}H_{25}ON$
C %	83,17	82,76
H „	7,84	7,84

La βnaftossazina benzal-amilaminica, che si forma insieme con questo derivato, contiene C % 85,50 e H % 7,13.

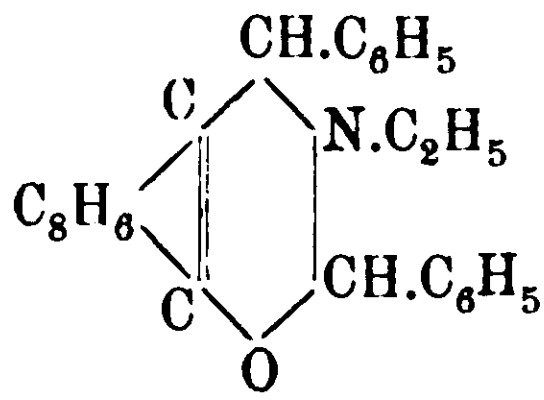
La piccola quantità di sostanza che avevo a mia disposizione non mi permise di fare su di essa ulteriori ricerche.

βNAFTOLO, BENZALDEIDE ED ETILAMINA.

Col prodotto greggio tanto di questa reazione quanto di quella descritta più avanti, fatta colla metilamina, non si ha, *a freddo*, colorazione alcuna con cloruro ferrico, perchè la sostanza non contiene neppure la più piccola quantità di composto secondario.

Il derivato etilaminico incomincia a separarsi dal liquido della reazione soltanto dopo molti giorni. Lentamente si depositano dei grandi cristalli romboedrici, ben formati, trasparenti, che sono costituiti da sostanza quasi pura. Dall' alcool bollente cristallizzano in forma di scagliette dure, brillanti, che fondono a 146° e con cloruro ferrico danno una colorazione rossa, *soltanto a caldo.*

L'analisi dà valori corrispondenti a quelli calcolati per la *βnaftossazina benzal-etilaminica* (1,3 difenil-2 etil-4,2 βnaftoisossazina):



I. gr. 0,2077 dettero gr. 0,6483 di CO_2 e gr. 0,1241 di H_2O.
II. „ 0,4493 „ cm³ 14 di azoto a 13°,4 e 756 mm.

	trovato I	trovato II	calcolato per $C_{26}H_{23}ON$
C %	85,13	„	85,48
H „	6,64	„	6,30
N „	„	3,69	3,84

Il composto rimane inalterato anche facendolo bollire per un pò di tempo con un'eccesso di anidride acetica.

Analisi:

Gr. 0,1903 dettero gr. 0,5948 di CO_2 e gr. 0,1035 di H_2O.

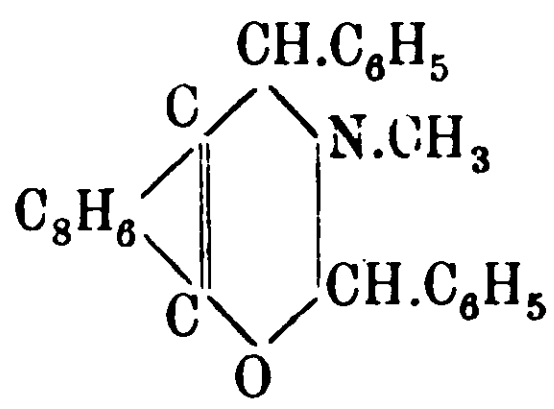
	trovato	calcolato per $C_{20}H_{23}ON$
C %	85,02	85,48
H „	6,32	6,30

Un derivato monoacetilico conterrebbe C % 82,56, H % 6,14.

βNAFTOLO, BENZALDEIDE E METILAMINA.

Per questa reazione servì una soluzione acquosa di metilamina al 30 %. Si ottiene un composto che per le sue proprietà è analogo a quello ora descritto. Si purifica sciogliendolo nell'alcool bollente, dal quale ricristallizza in aghetti giallastri che fondono a 137° e che con cloruro ferrico, *soltanto a caldo*, si colorano in rosso rubino.

Il composto è la *βnaftossazina benzal-metilaminica* (1,3 difenil-2 metil-4,2 βnaftoisossazina):



Analisi:

I. gr. 0,3098 dettero gr. 0,9743 di CO_2 e gr. 0,1747 di H_2O.

II. „ 0,2512 „ cm³ 9 di azoto a 11°,6 e 752,5 mm.

	trovato I	trovato II	calcolato per $C_{25}H_{21}ON$
C %	85,77	„	85,47
H „	6,26	„	5,98
N „	„	4,25	3,99

Con anidride acetica non forma derivato acetilico.

Analisi:

Gr. 0,3302 dettero gr. 1,0295 di CO_2 e gr. 0,1801 di H_2O.

	trovato	calcolato per $C_{13}H_{21}ON$
C %	85,03	85,47
H „	6,06	5,98

Per nn derivato monoacetilico si calcolerebbe C % 82,44 e H % 5,85.

Dai fatti esposti nella nota presente si può anche concludere che, nella reazione generale di sintesi, tanto le basi alifatiche, quanto quelle aromatiche, si comportano del tutto analogamente fra loro. Le differenze che si riscontrano colla benzilamina e coll'amilamina formano un'eccezione soltanto *apparente*, perchè stanno in rapporto col diverso grado di solubilità dei relativi composti.

Rimane ora da mettere in chiaro se nella reazione di condensazione anche l'ammoniaca si comporti in modo completamente analogo alle basi aminiche, e ciò sarà l'argomento di una prossima pubblicazione.

Firenze. Istituto di studj superiori. Maggio 1901.

Sopra l'azione del cloruro di solforile sugli eteri metilico ed etilico dell'acido gallico;

G. MAZZARA e P. GUARNIERI.

(*Giunta il 19 giugno 1901*).

In una precedente comunicazione, presentata a questa Gazzetta Chimica Italiana, in data 2 Marzo del corrente anno, abbiamo descritto il diclorogallato etilico $C_6Cl_2(OH)_3COOC_2H_5 . H_2O$, ottenuto facendo agire due molecole di cloruro di solforile sopra una di etere etilico dell'acido gallico.

Uno di noi, studiando l'azione del predetto cloruro acido sugli

eteri metilico ed etilico dell'acido meta-ossibenzoico [1], ha richiamata l'attenzione sul fatto, che il 2cloro metaossibenzoato etilico ed il 2cloro metaossibenzoato metilico si presentano in cristalli contenenti una molecola di acqua, mentre i rispettivi cloroderivati isomeri non aventi l'atomo di alogeno posto tra il gruppo COOX e l'ossidrile, non contengono acqua di cristallizzazione. Simili considerazioni sono state fatte a proposito dello studio dei derivati clorurati dell'etere metilico dell'acido protocatechico [2].

Abbiamo quindi creduto opportuno di conoscere se i derivati monoclorurati del gallato etilico e metilico, i quali non possono avere l'atomo del cloro che posto tra il gruppo COOX e l'ossidrile, contenessero anch'essi una molecola d'acqua.

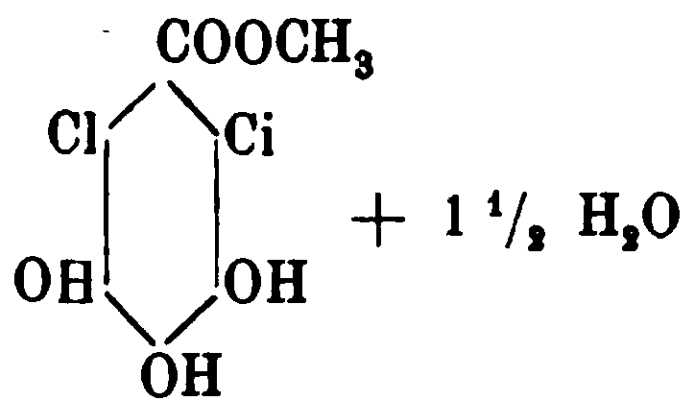
L'esperienze che fanno oggetto di questa comunicazione dimostrano che i predetti monocloroderivati cristallizzano difatti, come era stato previsto, con una molecola di acqua.

Nell'intento infine di potere stabilire delle relazioni tra le proprietà fisiche dei derivati alogenati degli eteri metilico ed etilico dell'acido gallico, abbiamo pure preparato il biclorogallato etilico.

Parte sperimentale.

Azione di due molecole di cloruro di solforile sull'etere metilico dell'acido gallico.

Diclorogallato metilico



Gallato metilico. — Quest'etere è stato preparato da Will [3]

(1) Gazz. chim. it., t. XXIX, pag. 775.
(2) Gazz. chim. it., t. XXXI.
(3) Berichte der D. Chem. G. 21, 2022.

nel 1888, che lo descrive come fusibile a 192°. Alcuni anni dopo, nel 1892, Bietrix [1], senza citare quanto in proposito era stato fatto dal Will, torna a descriverlo, assegnandogli come punto di fusione una temperatura di 112°. Tale differenza dipende probabilmente dal fatto, che questi non avendo cristallizzato il composto dall'etere solforico, come avea praticato il Will, ma solamente dall'acqua, l'avrà ottenuto impuro.

Noi abbiamo preparato il gallato metilico seguendo il processo di Bietrix, saturando cioè con acido cloridrico, l'acido gallico disciolto in alcol metilico, svaporando e trattando il residuo con acqua bollente e carbonato calcico. Però i cristalli che si ottengono col raffreddamento del filtrato acquoso, invece di purificarli ridisciogliendoli nell'acqua, l'abbiamo, dopo disseccamento, disciolti in etere, che lascia indisciolta la parte resinosa. La soluzione eterea poi, per svaporamento, lascia un residuo che si purifica ridisciogliendolo in acqua bollente.

Il gallato metilico così ottenuto, si presenta in aghi bianchi, che deacquificati fondono a 193° gradi, cioè un grado al disopra della temperatura data da Will.

La discordanza tra i risultati di Will e Bietrix, non riguarda solamente il punto di fusione di quest'etere, ma anche la sua solubilità nell'acqua. Il Will lo descrive facilmente solubile, mentre l'altro autore lo descrive come insolubile.

Noi abbiamo osservato che un litro d'acqua alla temperatura di 23° C. scioglie gr. 10,68 di gallato etilico.

Gr. 5,7 di gallato metilico, sciolti in gr. 100 di etere assoluto, furono trattati, mediante imbuto a chiavetta, con gr. 8,5 di cloruro di solforile (una molecola di gallato etilico, per due di cloruro acido); per completare la reazione si è scaldato un paio d'ore a bagno-maria sino alla cessazione dei vapori acidi.

Il prodotto della reazione liberato dall'etere venne purificato cristallizzandolo più volte dall'acqua bollente, nella quale è molto solubile.

Il diclorogallato metilico si presenta così in tavole prismatiche

[1] Bull. (3) 7, 624.

monocline, le quali deacquificate, fondono a 169-170°. Questo dicloro-derivato in soluzione acquosa colora i sali ferrici in turchino. È solubile nei carbonati alcalini impartendo alla soluzione una colorazione rossa.

Il diclorogallato metilico contiene una molecola e mezza di acqua di cristallizzazione, che perde scaldato a 100°.

Infatti:

gr. 1,1952 di sostanza disseccata a 100° in corrente d'aria secca, perdettero gr. 0,1198.

Vale a dire su 100 parti; acqua = 10,02.

La teoria per la formula: $C_6Cl_2 \begin{matrix} COOCH_3 \\ (OH)_3 \end{matrix} + 1\,{}^1/_2\, H_2O$ richiede su 100 parti: acqua = 9,64.

All'analisi ha dato i seguenti risultati:

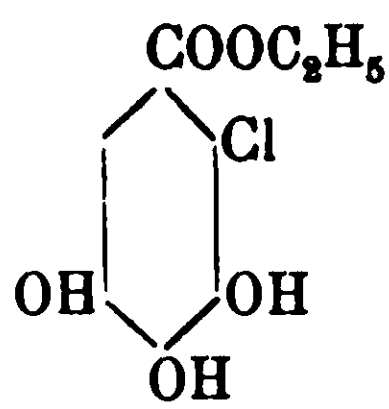
gr. 0,2712 di sostanza idrata diedero gr. 0,2859 di AgCl.

Vale a dire su 100 parti: Cl = 26,06.

La teoria per la predetta formula richiede su 100 parti: Cl = 25,35

Azione di una molecola di cloruro di solforile sull'etere etilico dell'acido gallico.

Monoclorogallato etilico



Questo composto è stato preparato facendo agire gr. 14 di cloruro di solforile sopra gr. 20 di gallato etilico, sciolti in gr. 130 di etere solforico assoluto.

Il prodotto della reazione, liberato dall'etere, venne purificato ricristallizzandolo ripetute volte dall'acqua bollente.

Il monoclorogallato di etile si presenta in aghi sottili aggrup-

pati in mammelloni. In soluzione acquosa dà coi sali ferrici colorazione turchina. Si scioglie nei carbonati alcalini, colorando la soluzione in giallognolo.

La soluzione alcalina esposta all'aria imbrunisce e lascia dopo qualche tempo depositare un precipitato bianco.

Il monoclorogallato di etile contiene una molecola di acqua di cristallizzazione.

Infatti:

gr. 1,1914 di sostanza idrata, riscaldati a 70° in corrente d'aria secca, perdettero gr. 0,0870.

Vale a dire su 100 parti: acqua = 7,30.

La teoria per la formula $C_6HCl\begin{matrix}COOC_2H_5\\(OH)_3\end{matrix} + H_2O$ richiede su 100 parti: acqua = 7,18.

Determinazione di cloro.

gr. 0,3268 di sostanza deacquificata diedero: gr. 0,1936 di AgCl.

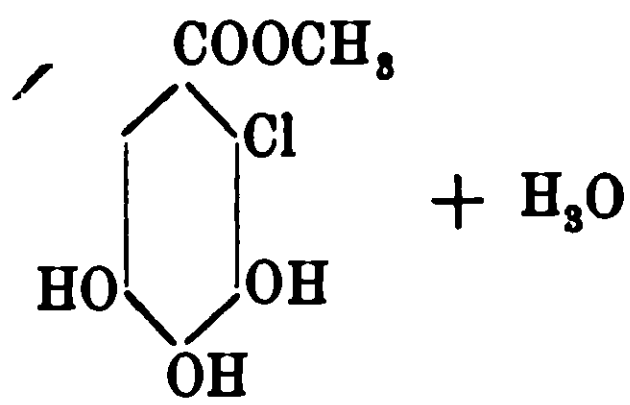
Vale a dire su 100 parti: Cloro = 14,66.

La teoria per la formula $C_6HCl\begin{matrix}COOC_2H_5\\(OH)_3\end{matrix}$ richiede su 100 parti: Cloro = 15,26.

Il monoclorogallato di etile deacquificato fonde a 106-107°.

Azione di una molecola di cloruro di solforile sull'etere metilico dell'acido gallico.

Monoclorogallato metilico



Questo composto è stato preparato come il monoclorogallato di

etile. Sopra gr. 5,7 di etere metilico sciolti in gr. 60 di etere assoluto si fecero agire gr. 4 di cloruro di solforile. Il prodotto della reazione, liberato dall'etere, venne purificato cristallizzandolo ripetutamente dall'acqua bollente.

Il monoclorogallato metilico cristallizza in prismi gialli contenenti una molecola d'acqua di cristallizzazione.

Infatti:

gr. 1,3424 di sostanza, riscaldati a 70° in corrente d'aria secca, perdettero gr. 0, 1044.

Vale a dire su 100 parti: acqua = 7,77.

La teoria, per la formula $C_6H\begin{matrix}COOCH_3\\Cl\\(OH)_3\end{matrix} + H_2O$ richiede su 100 parti: acqua = 7,61.

Determinazione di cloro.

gr. 0,3100 di sostanza idrata diedero gr. 0,1910 di AgCl.

Vale a dire su 100 parti: Cloro = 15,25.

La teoria per la predetta formula richiede su 100 parti: Cloro = 16,24.

Il monoclorogallato metilico deacquificato fonde a 159-160°.

Da quanto abbiamo esposto in questa, e nella precedente comunicazione, risulta che per l'azione di una o di due molecole di cloruro di solforile sugli eteri metilico ed etilico dell'acido gallico, si formano i quattro seguenti composti:

1.° Monoclorogallato metilico $C_6H\begin{matrix}COOCH_3\\Cl\\(OH)_3\end{matrix} + H_2O$ fus. 159-160°.

2.° Monoclorogallato etilico $C_6H\begin{matrix}COOC_2H_5\\Cl\\(OH)_3\end{matrix} + H_2O$ fus. 106°.

3.° Diclorogallato metilico $C_6\begin{matrix}COOCH_3\\Cl_2\\(OH)_3\end{matrix} + 1\,{}^1/_2\,H_2O$ fus. 169-170°.

4.° Diclorogallato etilico $C_6Cl_3 \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ (OH)_3 \end{matrix} + 1\,{}^1/_2\,H_2O$ fus. 133-135°.

Paragonando le proprietà di questi quattro derivati si rileva che quelli mono-clorurati, che hanno l'atomo dell'alogeno posto tra il gruppo COOX e l'ossidrile cristallizzano con una molecola d'acqua, ed i derivati bi-clorurati cristallizzano con una molecola e mezza.

Da questo sguardo comparativo si rileva altresì che i derivati metilici fondono a temperature più elevate dei corrispondenti derivati etilici. Anche la temperatura di fusione del gallato metilico è più elevata di quella del gallato etilico.

Gallato metilico $C_6H_2 \begin{matrix} COOCH_3 \\ (OH)_3 \end{matrix} + 3\,H_2O$ fus. 193°.

Gallato etilico $C_6H_2 \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ (OH)_3 \end{matrix} + 2\,{}^1/_2\,H_2O$ fus. 150°.

Come punto di fusione dell' etere etilico abbiamo scelto quello dato da Ernst e Zwenger (1).

L'analogia di comportamento tra le proprietà degli eteri metilico ed etilico dell'acido gallico, lascia supporre che ambedue questi eteri debbano contenere la stessa quantità di acqua di cristallizzazione.

Parma. Istituto di Chimica Generale. Giugno 1901.

(1) An. der Ch. und Ph., t. CLIX.

Sull' addizione di basi aldeido-aminiche ai naftoli; nota II di MARIO BETTI.

(Con la collaborazione di CESARE SPERONI).

(Giunta il 26 giugno 1901).

Nella prima parte di queste ricerche [1], fu dimostrato che i naftoli, contenenti un metino di proprietà simile al metilene dell'etere acetacetico, formano dei prodotti di addizione colle basi aldeido-aminiche, i quali, analogamente ai corrispondenti derivati dell'acetil-acetato etilico, si possono rappresentare colla seguente formula generale:

$$\begin{array}{c} R - CH - NH.R \\ | \\ C_{10}H_7O \end{array}$$

Ulteriori indagini tendenti a mettere completamente in chiaro la struttura di questi derivati sono esposte nella presente nota e si riferiscono ad alcune trasformazioni che a tale riguardo non mi sembrano prive di interesse.

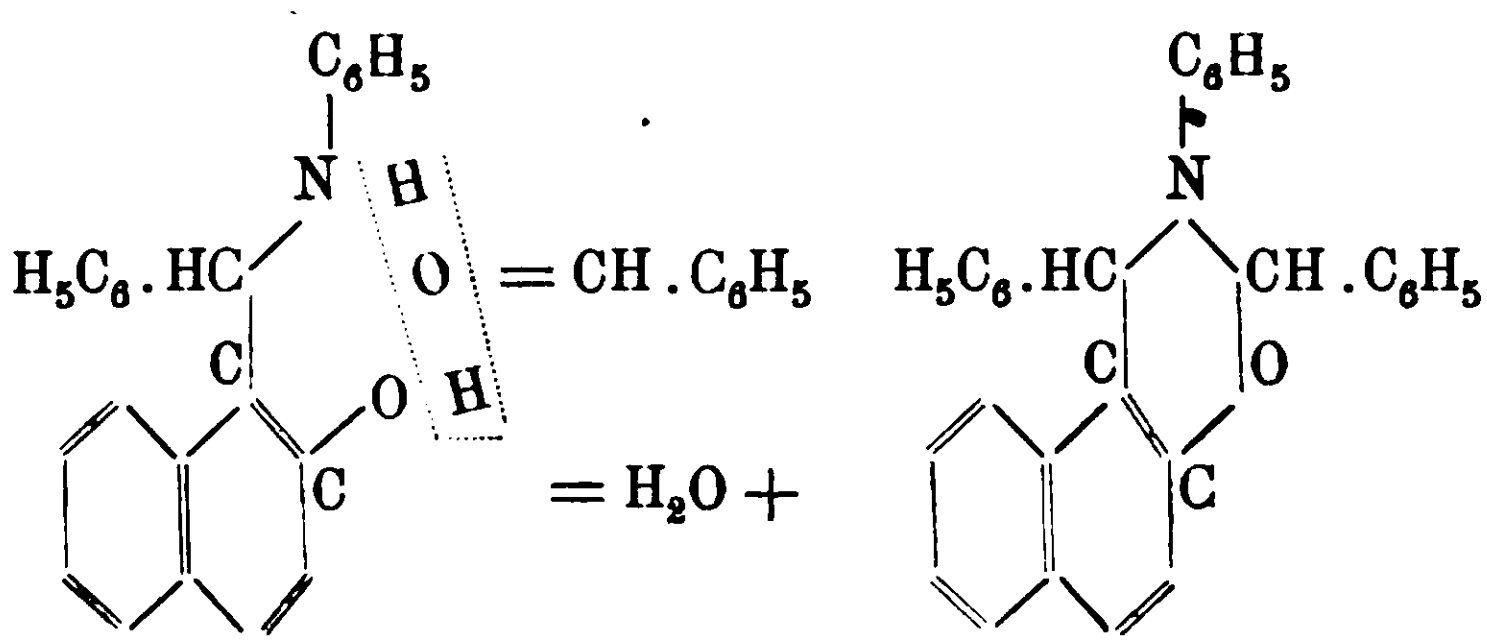
L'aldeide benzoica e il benzol-anil-βnaftolo reagiscono fra loro, con eliminazione di una molecola di acqua. Il derivato che in tal modo si forma, trattato con cloruro ferrico in soluzione eterea, non dà più, *a freddo*, la colorazione rosso-violacea propria del composto primitivo, e dovuta all' ossidrile fenico libero in esso contenuto.

Per lunga ebollizione con acidi minerali e con alcali caustici non subisce neppure la più piccola alterazione, mentre nel composto primitivo, come fu già fatto notare, il gruppo aldeido-aminico viene facilmente scisso dagli acidi minerali anche diluiti e freddi.

Queste proprietà fanno concludere che tanto l' ossidrile fenico quanto il gruppo aldeido-aminico hanno preso parte alla reazione

[1] Gazz. chim. ital. XXX-1900 (II), 301.

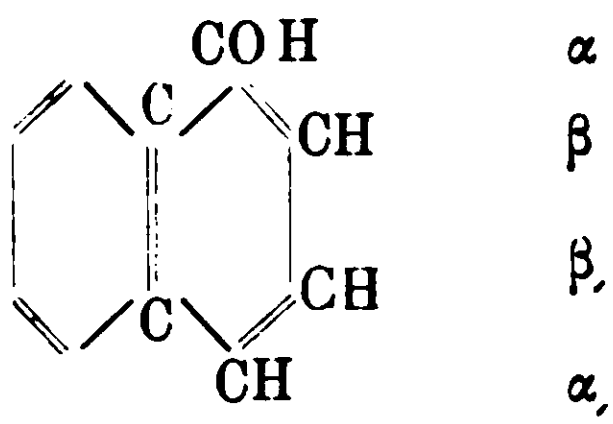
coll'aldeide benzoica e conducono a rappresentare la condensazione nel modo seguente:



Un tale schema fa assegnare al nuovo derivato la struttura della βnaftossazina benzal-anilinica. Il composto corrispondente a questa configurazione fu già ottenuto [1] anche per sintesi diretta da βnaftolo, benzaldeide e anilina ed è perfettamente identico al prodotto preparato per mezzo del benzal-anil-βnaftolo. Anzi per dimostrarne la struttura ossazinica, fin da allora fu accennato anche a questa reazione.

Col benzal-anil-αnaftolo si può parimente far reagire la benzaldeide e il resultato al quale si giunge presenta un interesse ancora maggiore.

Quando fu descritto questo composto d'addizione [2] rimase in dubbio se l'atomo di carbonio del nucleo naftolico, al quale si univa il gruppo aldeido-aminico, fosse quello in α, o quello in β:

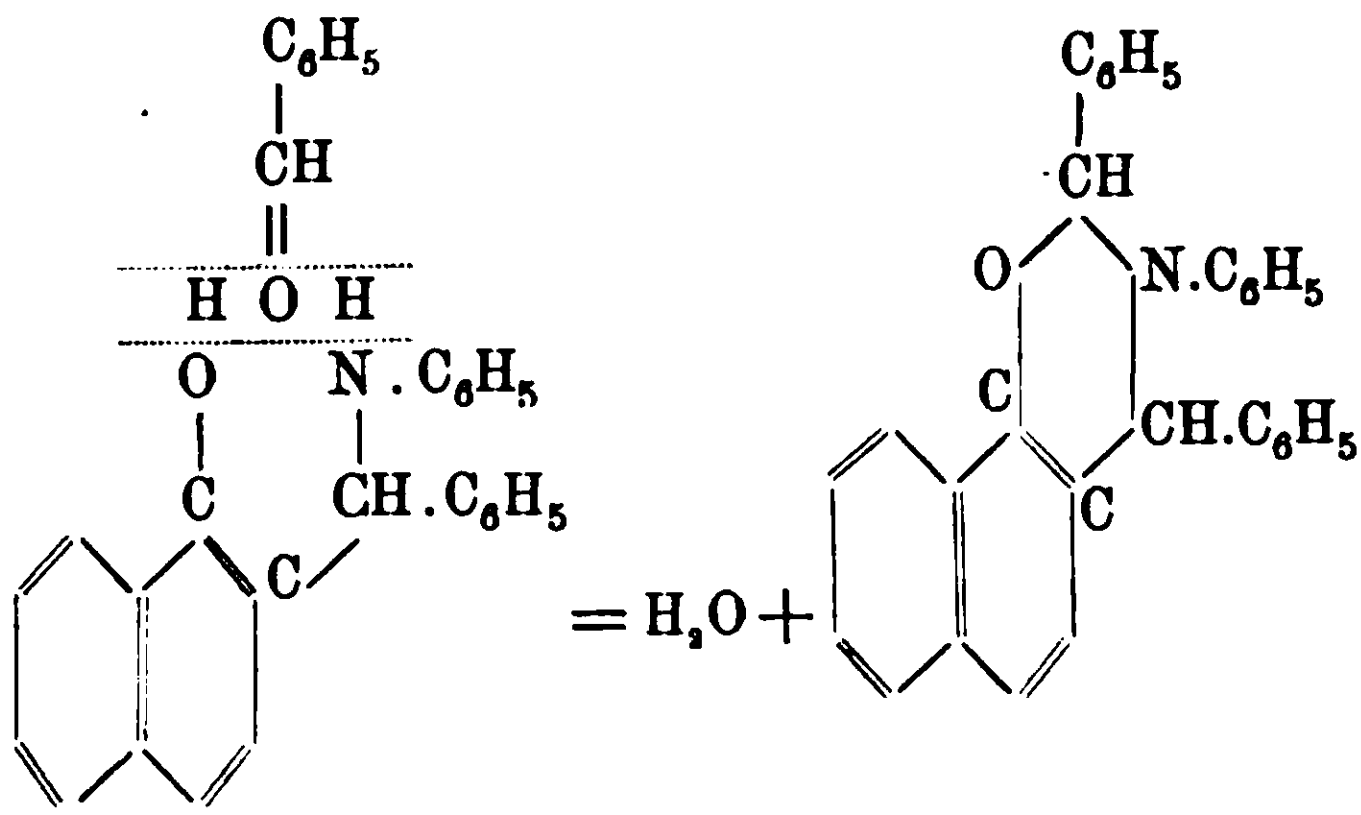


Dal fatto che l'atomo di idrogeno del metino in α, è più facilmente sostituibile poteva argomentarsi che forse in questo si facesse la sostituzione; ma così non succede, come ora dimostrerò.

Nella reazione fra benzal-anil-αnaftolo e aldeide benzoica, si ha

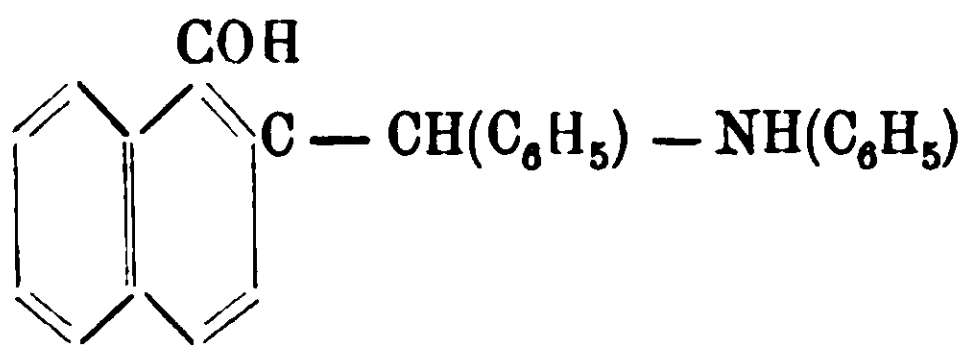
[1] Gazz. chim. ital. XXXI, 1901 (I), p. 377.
[2] Gazz. chim. ital. XXX, 1900 (II), p. 306.

pure l'eliminazione di una molecola di acqua. Si forma allo stesso tempo un composto di proprietà perfettamente corrispondenti a quelle della βnaftossazina poco avanti ricordata. La reazione si compie quindi in modo analogo al caso precedente e si può rappresentare così:



Il composto che si forma è l'αnaftossazina benzal-anilinica [1].

Perchè questa reazione possa effettuarsi bisogna che nel benzal-anil-αnaftolo il gruppo aldeido-aminico stia in posizione *orto* coll'ossidrile fenico, e quindi che sia collegato coll'atomo di carbonio in β. Se la sostituzione fosse avvenuta nel carbonio α, è evidente che non sarebbe più possibile una tale condensazione. Al benzal-anil-αnaftolo spetta dunque la struttura seguente:



I composti di addizione delle basi aldeido-aminiche cogli eteri acetacetico, malonico, ecc., che hanno costituzione eguale a quella da me assegnata a questi derivati naftolici, per l'azione degli acidi minerali, anche diluiti, e freddi, vengono decomposti con isvolgi-

[1] È la prima volta che si ottiene un derivato di tale nucleo αnaftossazinico; questa formazione invita a ricercare se la reazione generale di condensazione fra βnaftolo aldeidi e amine da me studiata (Gazz. chim. XXX, 1900, (II), 310; XXXI, 1901, (I) 377 che porta alla sintesi dei composti βnaftossazinici, si possa estendere anche all' αnaftolo e ciò sarà fatto in una prossima pubblicazione.

mento di benzaldeide. Ma se sull'etere benzal-anil-acetacetico si fa agire l'acido acetico glaciale [1], il composto si trasforma secondo l'equazione seguente:

$$2(C_6H_{10}O_3 + C_{13}H_{11}N) = C_6H_{10}O_3 + C_{32}H_{30}N_2O_3 + H_2O;$$

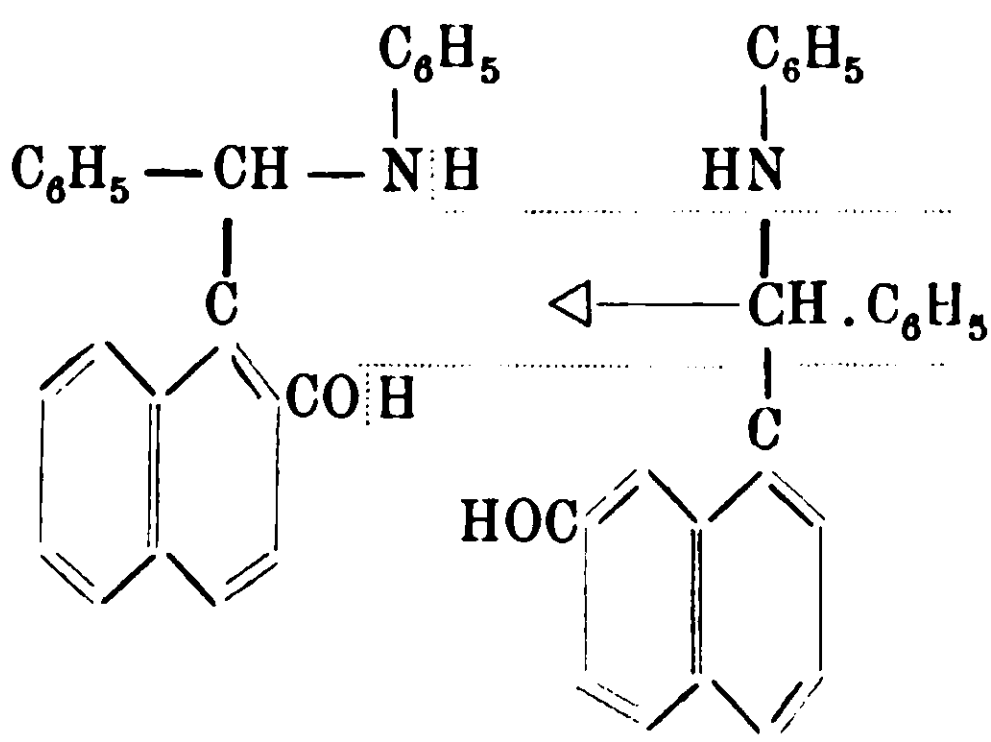
cioè si libera una delle due molecole di etere acetacetico, e l'altra si unisce con le due molecole di anilina, mentre *si elimina una molecola d'acqua.*

Il benzal-anil-βnaftolo si mostra pure assai poco stabile verso gli acidi minerali e subisce una trasformazione per mezzo dell'acido acetico glaciale; questa trasformazione però non procede, in modo analogo a quella del derivato acetacetico. Due molecole del prodotto di addizione reagiscono fra loro, con eliminazione di una molecola di βnaftolo e di una di anilina, ma *senza formazione di acqua:*

$$2(C_{10}H_7OH + C_{13}H_{11}N) = C_{10}H_7OH + C_6H_5NH_2 + C_{30}H_{23}ON.$$

Il composto $C_{30}H_{23}ON$ non è che la βnaftossazina benzal-anilinica poco avanti ricordata.

La reazione per la quale da due molecole di benzal-anil-βnaftolo si forma una molecola di naftossazina, può essere rappresentata nel modo seguente:



il quale prova dall'altro che la costituzione del benzal-anil-βnaftolo è veramente quella proposta.

Per l'azione dell'acido acetico viene dunque decomposta una certa

[1] Gazz. chim. ital. XXIX, (1899) (2), 82.

quantità del derivato tanto facilmente decomponibile degli acidi, o la benzaldeide, per tal modo messa in libertà, agisce sulla parte non ancora decomposta formando il nucleo ossazinico, che pure si forma con molta facilità.

Il benzal-anil-αnaftolo non subisce coll'acido acetico nessuna trasformazione analoga, ma viene in gran parte decomposto con formazione di sostanze oleose incristallizzabili.

I composti dell'etere acetacetico sono instabili anche sotto l'azione della fenilidrazina, che li decompone formando in fine benzalidrazone. Quelli naftolici subiscono invece una trasformazione del tutto diversa.

I benzal-anil-naftoli, resistentissimi all'azione degli alcali caustici, rimangono inalterati anche se si fanno bollire lungo tempo con la potassa alcoolica assai concentrata. Però per l'azione della fenilidrazina si scindono in modo che il residuo anilinico del gruppo aldeido-aminico si libera e forma anilina, mentre si sostituisce ad esso un residuo di fenilidrazina, secondo l'equazione seguente:

$$C_{10}H_7O.CH(C_6H_5) - NH(C_6H_5) + (C_6H_5).NH - NH_2 =$$
$$C_{10}H_7O.CH(C_6H_5) - NH - NH(C_6H_5) + C_6H_5NH_2.$$

I composti in tal modo formati sono i benzalfenilidrazin-naftoli:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - CH - NH - NH.C_6H_5 \\ \qquad\quad\ \ |\ \ \ \

versità è facile trovarla, anche senza riferirsi a differenze di costituzione.

L'ossigeno del gruppo carbonilico dell'etere acetacetico entra molto facilmente in reazione, ed in moltissimi casi si distacca dando luogo alla formazione di acqua. Non così facilmente avviene altrettanto per l'ossigeno dell'ossidrile fenico, direttamente sostituito nel nucleo del naftolo.

Per questo l'acido acetico glaciale, agendo sull'etere benzal-anil-acetacetico, produce una trasformazione accompagnata dall'*eliminazione d'una molecola d'acqua* la quale si forma col concorso dell'ossigeno carbonilico. E così la fenilidrazina, forma gli idrazoni acetacetico e benzalico, e scompone del tutto il prodotto di addizione.

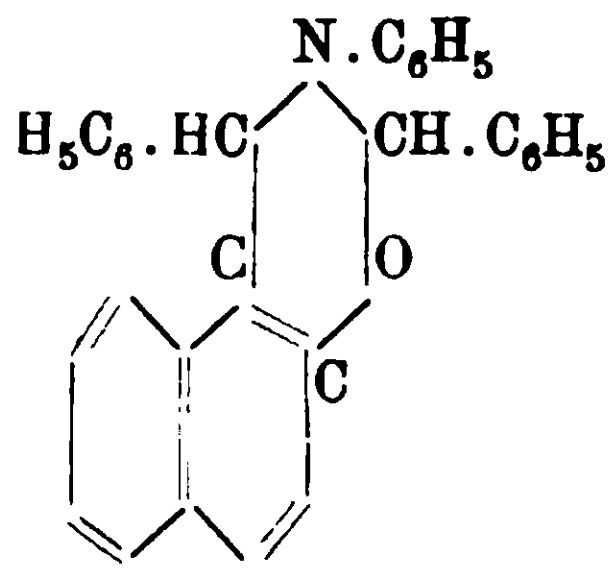
Coi naftoli invece, coi quali queste eliminazioni di acqua non sono possibili, la trasformazione si manifesta in un senso affatto differente; senza che da queste divergenze si possa concludere, che ai derivati naftolici spetta una struttura diversa da quella stata loro assegnata.

Parte sperimentale.

Azione dell'aldeide benzoica sui benzal-anil-naftoli.

Azione sul derivato del βnaftolo. — Se si scalda a bagno d'acido solforico il belzal-anil-βnaftolo con un eccesso di benzaldeide, tutto fonde in un liquido rosso, in seno al quale si separano delle goccioline di acqua. Pochi minuti dopo la reazione è già terminata. Il liquido, che a freddo diviene vischioso, ricoperto di poco alcool, ben presto si trasforma in una sostanza bianca, polverulenta, che viene purificata esaurendola con alcool bollente. Fonde a 200°. Presenta tutti i caratteri della βnaftossazina benzal-anilinica; con cloruro ferrico non dà, *a freddo*, alcuna colorazione, ma a caldo il liquido diviene rosso rubino e si scolora di nuovo col raffreddamento.

L'analisi dà valori corrispondenti alla *βnaftossazina benzal-anilinica :*



I. Gr. 0,2021 dettero gr. 0,6445 di CO_2 e gr. 0,1065 di H_2O.
II. Gr. 0,3114 dettero cm.^{3} 9,2 di Azoto a 14^0 e 751,2^{mm}.

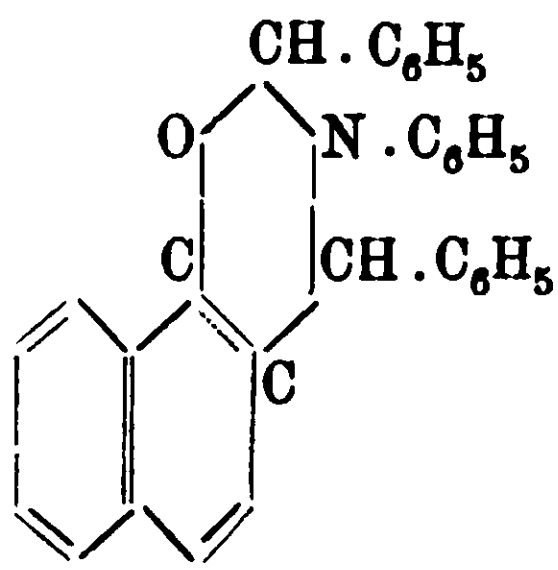
	trovato I	trovato II	calcolato per $C_{30}H_{23}ON$
C %	86,97	"	87,16
H "	5,85	"	5,57
N "	"	3,47	3,39

Azione sul derivato dell'αnaftolo.—Fondendo insieme benzal-anil-αnaftolo e benzaldeide si ha, anche in questo caso formazione di acqua e si ottiene, con un processo analogo al precedente, una sostanza bianca, polverulenta che presenta i medesimi caratteri di solubilità del derivato del βnaftolo e che si purifica esaurendola con alcool.

Questo composto ingiallisce verso i 150^0 e fonde fra 156^0 e 171^0. La soluzione in alcool e in benzina sono di colore giallocromo a caldo e divengono quasi incolore per raffreddamento.

La soluzione benzinica trattata con cloruro ferrico non dà a freddo alcuna colorazione, ma scaldando si ottiene un color rosso che scompare per raffreddamento.

I resultati analitici corrispondono alla formula della *αnaftossazina benzal-anilinica:*



I. Gr. 0,1828 dettero gr. 0,5833 di CO_2 gr. 0,094 di H_2O.

II. Gr. 0,2562 detterr cm³ 7,7 di Azoto a 11°,6 e 760mm.

	trovato I	trovato II	calcolato per $C_{30}H_{23}ON$
C %	87,05	„	87,16
H „	5,71	„	5,57
N „	„	3,60	3,39

Azione dell'acido acetico sui benzal-anil-naftoli.

Azione sul derivato del βnaftolo. — Se si tratta il benzal-anil-βnaftolo con egual peso di acido acetico glaciale, diluito col suo volume di alcool e si scalda per un certo tempo a bagno di acqua, tutto si scioglie in un liquido rosso cupo. Per raffreddamento si forma una sostanza bianca, cristallina; lavata con alcool e asciugata nel vuoto, essa comincia a ingiallire verso 160° e a 200° fonde in un liquido rosso-aranciato.

Questa sostanza è pochissimo solubile in alcool. In benzina si scioglie assai facilmente a caldo, ma per raffreddamento non cristallizza. Si purifica esaurendola con alcool bollente.

Dell'analisi si riconosce che due molecole del composto hanno reagito fra loro secondo l'equazione:

$$2C_{23}H_{19}ON = C_{10}H_7OH + C_6H_5NH_2 + C_{30}H_{23}ON.$$

Il composto formatosi è anche in questo caso la *βnaftossazina benzal-anilinica* già menzionata:

I. Gr. 0,2034 dettero gr. 0,6468 di CO_2 e gr. 0,1048 di H_2O.

II. Gr. 0,3468 dettero cm³ 11,75 di Azoto a 21°,6 e 762mm.

	trovato I	trovato II	calcolato per $C_{30}H_{23}ON$
C %	86,73	„	87,16
H „	5,72	„	5,57
N „	„	3,93	3,39

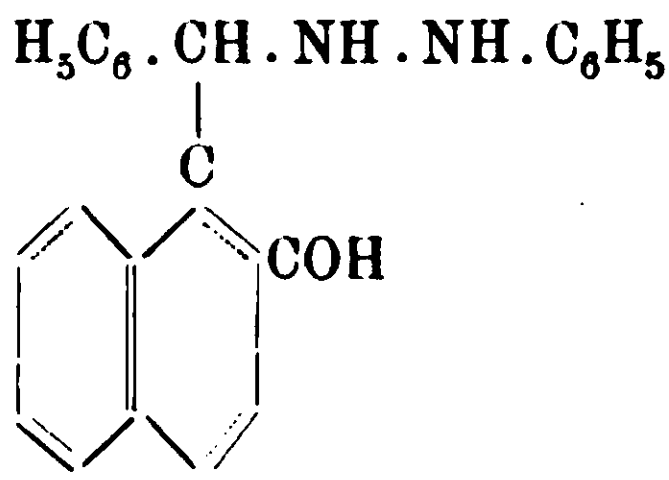
Azione sul derivato dell'αnaftolo. — Il benzal-anil-αnaftolo, sottoposto al trattamento con acido acetico, si scioglie anche

esso, ma per raffreddamento del liquido e poi per aggiunta di acqua non si formano altro che sostanze oleose, che non fu possibile purificare.

Azione della fenil-idrazina sui benzal-anil-naftoli.

Azione sul derivato del βnaftolo. — Facendo bollire per qualche ora una soluzione alcoolica di benzal-anil-βnaftolo insieme a fenilidrazina, e concentrando poi a circa $^1/_3$ del volume, si ottiene una sostanza bianca, che cristallizza dall'alcool bollente in piccoli aghi bianchi fondenti a 161°. Il composto si scinde facilmente anche per l'azione degli acidi minerali diluiti e freddi. Sciolto in benzina dà con cloruro ferrico, *a freddo*, un'intensa colorazione violacea che scompare aggiungendo un eccesso di reattivo.

L'analisi mostra che si è formato il *Benzal-fenilidrazin-βnaftolo*:



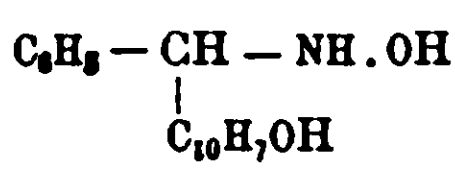
I. Gr. 0,2631 dettero gr. 0,7765 di CO_2 e gr. 0,1416 di H_2O.

II. Gr. 0,1704 dettero cm³ 12,8 di Azoto a 22°,6 e 760mm.

	trovato I	trovato II	calcolato per $C_{23}H_{16}ON_2$
C %	80,49	„	81,18
H „	5,98	„	5,88
N „	„	8,67	8,23 (1)

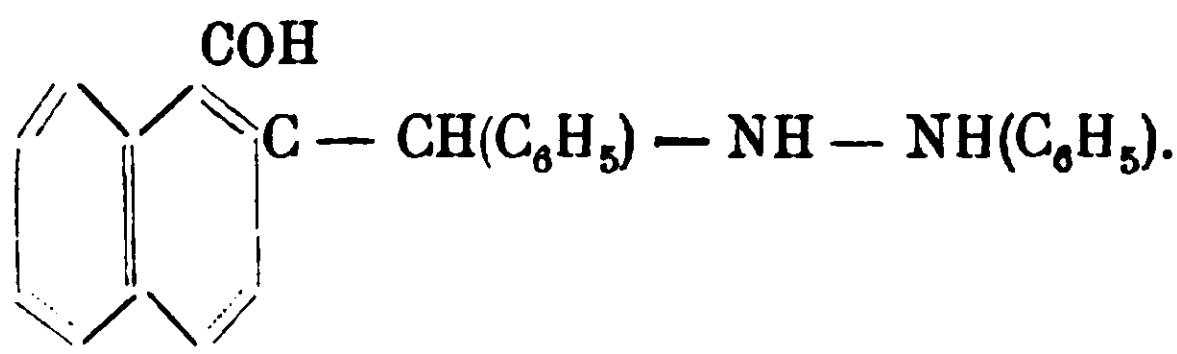
Azione sul derivato dell'αnaftolo. — Trattando il ben-

(1) Sul benzal-anil-βnaftolo è stata provata anche l'azione dell'idrossilamina. Si forma in piccola quantità una sostanza di aspetto resinoso e di difficile parificazione; però l'analisi del prodotto greggio ha dato resultati che si avvicinano a quelli calcolati per un benzal-idrossilamin-βnaftolo:



zal-anil-αnaftolo come è stato ora indicato per il corrispondente derivato β, si ottengono aghetti bianchi, che alla luce si colorano in roseo e, purificati dall' alcool, fondono a 156°. Con cloruro ferrico, nelle solite condizioni, danno *a freddo* una colorazione rossa fugacissima.

Sono il *benzal-fenilidrazin-αnaftolo :*



Analisi :

I. Gr. 0,2933 dettero gr. 0,8657 di CO_2 e gr. 0,1532 di H_2O.

II. Gr. 0,1489 dettero cm³ 10,5 di Azoto a 16°,7 e 762mm.

	trovato I	trovato II	calcolato per $C_{23}H_{20}ON_2$
C %	80,50	»	81,18
H »	5,80	»	5,88
N »	»	8,33	8,23

La formazione di questi composti benzal-fenilidrazin-naftolici fa supporre che anche il benzal-idrazone e i composti analoghi ad esso, possano formare dei prodotti di addizione simili a quelli delle basi aldeido-aminiche.

Secondo una supposizione di Claisen e Komnenos [1], tutte le sostanze contenenti atomi di carbonio riuniti per doppio legame, si uniscono coll'etere malonico; forse è possibile altrettanto anche coi naftoli.

Firenze, Istituto di studi superiori, Giugno 1901.

---

[1] Ann. Chem. **218**, 158.

Considerazioni sul valore tecnico delle sostanze tanniche e nuovo metodo per il riconoscimento e il dosamento dell'acido gallico in esse;

nota del Dottor MATTEO SPICA

Nello studio da qualche anno iniziato sulla composizione chimica del sommacco e suoi succedanei (lentisco, bruca, sommacco arboreo ecc.) che per la sua estensione non ho ancora ultimato, mi è occorso di dover ricercare in questi vegetali la presenza dell'acido gallico e dosarne la quantità in essi contenuta.

Il riconoscimento e la separazione degli acidi organici contenuti nei succhi delle piante, o nei loro estratti, è quasi sempre per l'analista un quesito di difficile soluzione dappoichè spesso difettano i mezzi di separazione e questo accade appunto per l'acido gallico quando trovasi, come avviene spesso in natura, accompagnato al gallotannico.

L'acido gallico, per quanto mi è noto, è dotato di reazioni tutte proprie e che sono sufficienti a farlo riconoscere quando si trova allo stato di purezza; difatti la sua soluzione imbrunisce stando all'aria, precipita in azzurro-nero con i sali ferrici, riduce i sali d'oro e d'argento, precipita in bianco con l'acetato di piombo e anco con il tartaro emetico, in azzurro con l'acqua di calce o di barite ecc. Però queste reazioni, tra le quali ho potuto notare come più caratteristiche, per il colorito del precipitato, quelle fornite dall'idrato di bario e di calcio, non danno troppo affidamento per riconoscere l'acido gallico quando trovasi in presenza del tannico, nel qual caso buona parte delle reazioni connate riescono assolutamente inutili.

La presenza simultanea in una pianta o nel succo di essa dei due acidi gallico e tannico, è cosa che si riscontra di soventi, anzi in alcune piante come nel sommacco *(Rhus Coriaria)* l'uno è funzione dell'altro per come a suo tempo dimostrerò con le ricerche fatte e i risultati ottenuti [1], e volendo distinguerli nello

[1] In ciò paro che i miei risultati concordano con quelli di Vaage e Nichel sulla sintesi del tannino in alcuni vegetali. Ultimato che avrò lo studio sulle sostanze tannanti o meglio su i così detti tannoidi, spero poter chiarire la struttura di alcuni di essi e apportare non lievi modificazioni nei metodi d'analisi delle sostanze tannanti, dappoichè dagli

stesso liquido mancano le reazioni caratteristiche che possono permettere di riconoscere piccole quantità di ac. gallico in presenza del tannico, mentre poi volendo dosarlo mancano dei metodi analitici di qualche esattezza.

Difatti i metodi finora noti per mezzo dei quali si dosa l'acido gallico contenuto in un liquido in presenza del tannico sono basati sul calcolo della quantità di permanganato potassico consumato dalla soluzione astringente dopo d'avere eliminato da essa, con un reattivo adatto a precipitarlo, il così detto tannino.

Uno dei metodi usati per tale dosaggio è quello di Flech che servì

studi fatti da Kraose (*) sui tannoidi si rileva come essi siano a funzione diversa e tutto fa credere che alla funzione chimica fanno eco proprietà tecniche differenti, talche i glicotannoidi possono essere usati a mo' d'esempio per la concia delle pelli mentre non possono servire i non glucosidici, e questa proprietà pare abbia anco un rispecchio con l'attività fisiologica del tannino e cioè: mentre i tannini fisiologici, quelli che si formano per assimilazione nelle foglie, conciano le pelli rendendole imputrescibili; gli altri tannini, detti patologici, che si trovano o si accumolano nelle radici, nei rizoma, nella parte legnosa, lontano dalle foglie e che formano, diremo così, il rifiuto dei tannini fisiologici dando alla loro volta origine ai flobafeni, non sono adatti alla concia dolle pelli e pertanto diremo inattivi. Tuttavia le reazioni generali di questi tannini, salvo piccole eccezioni, sono le stesse cioè: allappano la lingua, precipitano in bleu o in verde i sali di ferro, precipitano con le soluzioni ammoniacali di zinco o di rame, precipitano con la gelatina. Da queste considerazioni, in parte avvalorate dalla pratica, ne emerge come dal punto di vista industriale i metodi d'analisi delle materie concianti bisogna che subiscano delle modifiche radicali e dare poi la preferenza ad un metodo o ad un altro, per il dosaggio del tannino attivo, a secondo la droga in cui esso deve determinarsi potendo una sostanza tannante, per quanto ricca del così detto tannino, riuscire adatta per una industria e indifferente per un'altra. I metodi d'analisi per riconoscere la forza tannica dei vegetali o dei loro estratti sono varii e in tutte le epoche i chimici hanno portato il contributo dei loro studii sopra quest'argomento industrialmente importantissimo. Spesso i risultati ottenuti nello determinazioni del tannino con i metodi all'acetato di zinco ammoniacale al solfato di rame ammoniacale, al tartaro emetico, alla gelatina, alla pelle ecc. non corrispondono tra di loro e i differenti risultati avuti, a parer mio, non sono da attribuirsi a difetto di essi, almeno nel maggior nnmero dei casi, ma principalmente alla natura del tannoide, che si ha in esame. Così la merce che fornisce tannino per mordente probabilmente non potrà saggiarsi nè col metodo Löwenthal nè con quello alla pelle; ne consegue che bisognerà forse esprimere il valore di ogni droga tannante diversamente a secondo l'uso al quale è destinata e pertanto vediamo che coloro i quali dello materie tannanti si servono per la concia delle pelli si sono emancipati da i metodi scientifici per riconoscere la forza della droga tannante e la pagano in base al dosaggio del tannino assorbito dalla pelle.

Questo studio che dovrà essere ampiamente sussidiato da prove pratiche non potrà condurre sicuramente all'unificazione del metodo analitico, ma varrà a togliere tante controversie alle quali spesso ci tocca dovere assistere nel commercio delle sostanze tanniche.

(*) Apoth. Zeitg 1898, II, pag. 1176.

di base a quell'altro di Löwenthal modificato poi da Macagno e che oggi è in uso nei laboratorii per il dosaggio del così detto tannino nella droga tannante. Con questo metodo si mette a profitto la solubilità del gallato di rame in rapporto alla insolubilità del tannato, però esso presenta il difetto di lasciar calcolare come gallato di rame, e per conseguenza come ac. gallico, tutto ciò che in una soluzione astringente non viene precipitato dal sale di rame ammoniacale e che tuttavia viene ossidato dalla soluzione di permanganato potassico. Nello stesso errore s'incorre usando il metodo Carpené poi modificato da Harry-Snyder [1], il quale indica di precipitare il tannino con acetato di zinco ammoniacale; o usando il metodo di Jean nel quale si fa uso della soluzione di jodio o di ferro titolata; o usando tutti gli altri metodi fin qui consigliati e che per brevità mi astengo dal menzionare.

Il difetto quindi di un metodo d'analisi pel riconoscimento dell'acido gallico in presenza del tannico in una soluzione astringente e del modo di dosarlo m'indusse a cercarne uno che avesse potuto svelare le più piccole quantità di acido gallico e possibilmente dosarlo.

Più volte mi era occorso nelle frequenti analisi di sommacco, che per ragioni d'ufficio sono chiamato a fare, di dover vedere che il liquido ultimo di una soluzione astringente dalla quale s'era asportato il tannino assimilabile con la pelle, e che non precipitava più con gelatina, era di colore verdastro. Attribuiva questa colorazione alla presenza dell'acido gallico la cui soluzione, come si sa, esposta all'aria diviene più o meno bruna per lenta ossidazione. Esperienze di controllo però, eseguite con soluzioni di acido gallico puro, eliminarono questo dubbio dappoichè le soluzioni di controllo mai ebbero ad assumere, esposte alla luce ed all'aria, quel tale colorito. Più accurate ricerche mi fecero notare che la rasura di pelle adoperata, proveniente dalla casa Merck, impartiva all'acqua nella quale si teneva in digestione per 48 ore lieve reazione alcalina e pertanto mi venne il sospetto che le soluzioni diluitissime d'alcali avessero impartito quella tinta verde-bleuastra alle soluzioni d'acido gallico, mentre le concentrate le imbruniscono intensamente e in seguito le fanno divenire gialle.

[1] Vedi Jour of the Am. Chem. Soc., f. XV, pag. 560.

I saggi all'uopo praticati mi fecero conoscere che le soluzioni d'ac. gallico trattate con soluzione diluitissima di idrati alcalini o con soluzione di qualsiasi titolo dei corrispondenti carbonati, assumevano colorito verde-bleuastro che diveniva più intenso con l'aerazione e mutava in verde-erba col riposo. Mi persuasi che questo colorito era dovuto ad un prodotto d' ossidazione che formasi nella soluzione d' acido gallico esposta all' aria in presenza di poco alcali, e difatti: nel mentre la soluzione dell'acido gallico, anche dopo d'essere stata esposta per qualche tempo all'aria, trattata con acido cloridrico resta incolora, la soluzione verde alcalina invece diviene di un rosso-violetto più o meno intenso a secondo la quantità di acido gallico presente. Che si trattasse d'un prodotto d'ossidazione l'ho potuto costatare anche facendo agire degli ossidanti, come il persolfato potassico e l'acqua ossigenata sulle soluzioni d' acido gallico: in queste prove la soluzione d'acido gallico dopo alcuni minuti diveniva rosea e poi rosso-bruna.

Una goccia di tale soluzione diluita con acqna e addizionata di poco carbonato sodico assunse colorito verde-azzurrastro intenso che, al solito, per aggiunta d'acido cloridrico divenne rosso-violaceo.

Il prodotto d'ossidazione che si forma quindi ha la proprietà di divenire verde con gli alcali e rosso-violaceo con gli acidi e pertanto la colorazione rossa assunta dal prodotto di reazione dell'acido gallico con il persolfato o l' acqua ossigenata si spiega con l'acidità normale dell'acqua ossigenata e per quella che si pruduce nel persolfato per parziale decomposizione del sale in questo senso:

$$K_2S_2O_8 + H_2O = K_2SO_4 + H_2SO_4 + O$$

In generale ho potuto vedere che le sostanze di reazione alcalina impartiscono al prodotto d'ossidazione dell'acido gallico colorazione verdastra, mentre quelle di natura acida, o i sali a reazione acida: come il solfato di rame ed altri impartiscono colorazione che va dal roseo al rosso-violaceo. Praticate le reazioni specifiche per l'acido gallico nella soluzione ossidata riuscirono tutte negative e così: i sali di ferro colorarono la soluzione in verde, il sòlfato di rame ammoniacale mentre nessun mutamento apportò alla soluzione d'acido gallico, precipitò in brunastro la soluzione ossi-

data, l'acqua di calce o di barite, vi produssero precipitato bruno-cioccolatto, l'acetato basico di piombo precipitato rosso-ciliegia, ecc.

E noto che per azione della potassa caustica concentrata sulla soluzione alcoolica di ac. gallico e facendo passare una corrente d'aria s'ingenera il sale potassico, poco solubile in alcool, della galloflavina la quale può essere isolata precipitando con acido la soluzione acquosa del sale. I caratteri della galloflavina però non corrispondono con quelli del prodotto che per debole ossidazione io ottenni, e che è un poco solubile in etere colorandolo in violetto intenso.

Non entro pertanto a discutere in che senso e fino a quale limite procede l'ossidazione dell'acido gallico a mezzo del persolfato; essa è limitata in soluzione neutra, debolmente alcalina o debolmente acida, diviene energica con forte svolgimento di calore in presenza d'un eccesso di carbonato sodico e mi riservo di potere studiare in seguito l'andamento della reazione. Ciò che però mi pare importante dover rilevare si è che i sali dell'acido che in questa reazione s'ingenera sono per lo più colorati ed ho preso in considerazione il colorito caratteristico della soluzione del sale di piombo per basare un metodo di riconoscimento ed eventualmente di dosamento dell'acido gallico.

Trattando il prodotto d'ossidazione avuto a mezzo del persolfato potassico con acetato basico di piombo si ottiene un precipitato, come dissi, rosso-ciliegia, che è insolubile in eccesso di reattivo, ma solubile in idrato potassico. La soluzione così avuta del sale di piombo è di colore vinoso; se però si diluisce con molta acqua assume colore rosso-cremisi che resiste per parecchie ore all'aria: poscia si decolora e lascia depositare delle laminette madreperlacee che esaminate furono riconosciute per ossido di piombo. Se la soluzione già colorata per azione moderata dell'aria si mantiene in ambiente esente di anidride carbonica, la tinta rimane inalterata. L'eccedenza di alcali adoperata per sciogliere il sale di piombo altera il sale stesso e la soluzione diviene presto giallastra. Il requisito quindi per avere la stabilità del colore è quello di adoperare la quantita strettamente necessaria d'idrato potassico per sciogliere il sale di piombo; pensai perciò che adoperando il piombito potassico avrei potuto eliminare l'instabilità del colorito per eccesso d'alcalinità, difatti il prodotto d'ossidazione dell'acido gal-

lico trattato con piombito potassico [1] e diluito con acqua fornì il liquido colorito in rosso-fucsina più o meno intenso a secondo la quantità d'acido gallico che si aveva in operazione, e resistente anche per dieci ore all'azione dell'aria.

Le esperienze fatte per l'acido gallico furono ripetute per il tannico e ciò per vedere se anche esso forniva la reazione di quello per trattamento con piombito potassico, tanto più che, com'è noto, per azione degli alcali l'acido gallotannico si sdoppia generando dell'acido gallico. Il tannino che adoperai per queste esperienze lo presi dal commercio; tutti i campioni, meno qualche raro caso dei tannini usati per uso oftalmico, diedero la reazione colorata più o meno intensa, ma relativamente piccola in rapporto alla concentrazione della soluzione tannica, in modo che evidentemente si scorgeva essere dovuta la reazione più che all'acido tannico alla presenza in esso di acido gallico. Per accertarmi di ciò purificai del tannino privandolo dell'ac. gallico per trattamento della polvere secca con etere anidro e solo allora nessun saggio, fra i tanti praticati, fornì la colorazione rossa o rosea; nè questa reazione si ebbe trattando il tannino puro prima con persolfato potassico o con acqua ossigenata, e poi con piombito potassico.

Delle miscele a quantità nota di acido gallico e tannico, trattate come superiormente è stato detto, fornirono delle soluzioni che all'esame colorimetrico si comportarono come se fossero state di solo acido gallico non disturbando per niente la presenza del tannico.

Assodato con queste esperienze che la reazione della quale ho fatto menzione è specifica del prodotto d'ossidazione dell'acido gallico, si comprende come essa possa riuscire di non lieve interesse per la chimica analitica e, opportunamente praticata, per la valutazione dell'acido gallico nei tannini del commercio, nelle soluzioni astringenti, nelle droghe tannanti e nei loro estratti.

Riassumendo espongo qui il metodo che io propongo per la

Ricerca qualitativa.

La soluzione tannante della droga spossata con acqua bollente,

[1] Ottenni la soluzione di piombito potassico precipitando prima con l'idrato alcalino la soluzione d'acetato basico di piombo e ridisciogliendo a caldo l'idrato di piombo nella quantità strettamente necessaria di potassa caustica.

o quella degli estratti tannanti o del tannino da sottoporre all'esame si tratta in tubo d'assaggio con lieve eccesso di soluzione di piombito potassico, si agita ripetutamente il liquido e quindi si versa in bicchiere e si diluisce con acqua distillata: in caso di presenza di acido gallico la soluzione si colora in rosso-cremisi più o meno intenso a secondo la quantità di acido gallico presente.

Determinazione quantitativa.

Il metodo ora esposto può servire, secondo me, alla determinazione quantitativa dell'ac. gallico; ma a tal uopo occorrono cure che si acquistano con una certa pratica e si procede per via colorimetrica tenendo come paragone una soluzione all' $^1/_{1000}$ di ac. gallico purissimo cristallizzato e operando nel seguente modo:

Una quantità pesata di droga tannante nella quale con il saggio qualitativo si è constatata la presenza dell'acido gallico, si polverizza se occorre, si spossa con acqua all'ebollizione e il liquido avuto si misura.

Si deve fare in modo, e questo con approssimazione si può dedurre dall'intensità colorante del saggio preventivo, che la soluzione contenga dall' 1 a 2 per mille di acido gallico. Lo stesso dicasi quando si deve fare il dosaggio in estratti tannanti o nei tannini del commercio.

A cc. 10 del liquido astringente s'addiziona la soluzione di piombito potassico della densità 1,20 e nella proporzione da cc. 5 a cc. 10 circa. Il liquido così ottenuto si dibatte ripetutamente nel tubo di assaggio in modo da aerarlo o più agevolmente si addiziona con qualche centigramma di persolfato potassico e poscia si diluisce con acqua fino a portarlo a cc. 100. Contemporaneamente cc. 10 di soluzione d'acido gallico all' $^1/_{1000}$ si trattano allo stesso modo. Fatto ciò si versano nella vaschetta del colorimetro Salleron cc. 10 di ciascuna delle due soluzioni colorate, quella di paragone e quella in esame, entrambe limpide, e si osservano di confronto: se l'intensità del loro colore è la stessa, eguale sarebbe la dose di acido gallico contenuto nella droga e nella soluzione di confronto; se però differisce, a mezzo di buretta si fa pervenire dell'acqua distillata in quel tubo che contiene la soluzione maggiormente colorata e si sospende l'aggiunta di acqua quando

le tinte dei due tubi sono le etesse, non bisognerà quindi fare altro che leggere sulla buretta quanti centimetri cubici di acqua si sono aggiunti al tubo contenente la soluzione maggiormente colorata e, conoscendo il titolo della soluzione tipo, calcolare la quantità d'acido gallico contenuta nella droga in esame.

Questo procedimento, relativamente semplice quando si è acquistata una certa manualità, è chiamato a rendere, a parer mio, servigii di qualche interesse nell'analisi chimica.

Con l'ajuto della reazione su cennata ho potuto vedere che il lentisco, la bruca, il sommacco arboreo, quebraco, vallonea, non contengono acido gallico; ho potuto inoltre vedere come in campioni di sommacco ove si volle calcolare la quantità di acido gallico dalla quantità di permanganato adoperato dopo la eliminazione del tannino, i risultati differiscono da quelli ottenuti col metodo proposto, secondo i numeri qui riportati:

Acido gallico trovato in campioni di sommacco in polvere col metodo

		al permanganato	diretto
Campione N.	1	4,57	3,62
„ „	2	3,30	3,02
„ „	3	5,08	3,90
„ „	4	3,80	2,95
„ „	5	4,13	3,20
„ „	6	5,22	4,01
„ „	7	3,15	3,05
„ „	8	4,30	3,60
„ „	9	3,90	2,88
„ „	10	4,17	3,33

Palermo. Laboratorio Chim. della R. Staz. Agr. Giugno 1901.

Sintesi di derivati αnaftossazinici;

nota di MARIO BETTI.

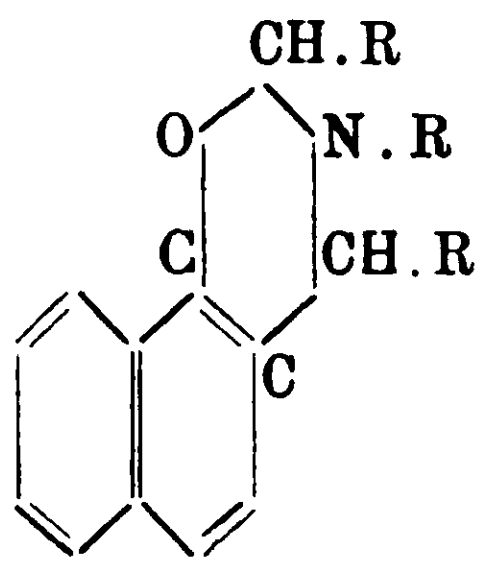
(*Giunta il 27 giugno 1901*)

I composti βnaftoisossazinici si formano per la spontanea condensazione del βnaftolo colle aldeidi e colle amine primarie, secondo una reazione generale da me studiata in questi ultimi tempi [1].

Coll'αnaftolo tale reazione non è altrettanto generale quanto col derivato β, ma, in un certo numero di casi, si compie analogamente secondo l'equazione:

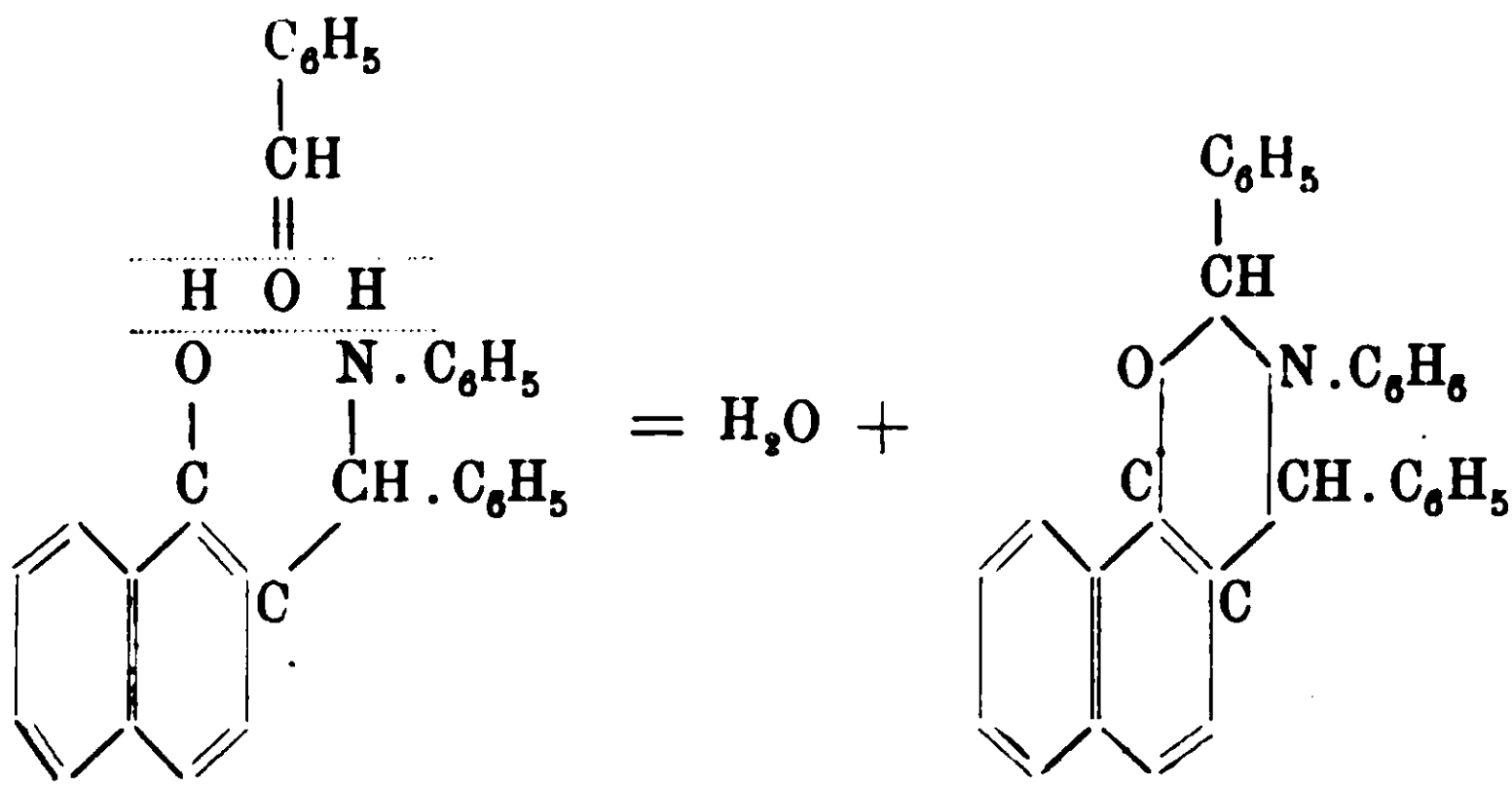
$$C_{10}H_7OH + 2\,R.CHO + R.NH_2 = (C_{12}H_8R_3ON) + 2\,H_2O.$$

Facilmente si giunge alla dimostrazione che i composti ($C_{12}H_5R_3ON$), che in tal modo si formano sono derivati del nucleo αnaftoisossazinico, della configurazione:



Facendo reagire l'αnaftolo colla benzaldeide e l'anilina si forma, per sintesi diretta, un composto che è identico a quello da me già ottenuto [2] trattando coll'aldeide benzoica il prodotto d'addizione di benzal-anilina ed αnaftolo. Come allora fu dimostrato, questa reazione avviene secondo lo schema:

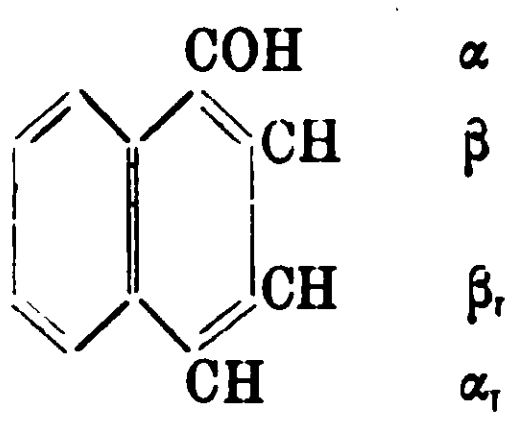
(1) Gazz. chim. ital., XXX (1900) II, p. 810; XXXI (1901) I, p. 877 ecc.
(2) Gazz. chim. ital. XXXI (1901), (I).



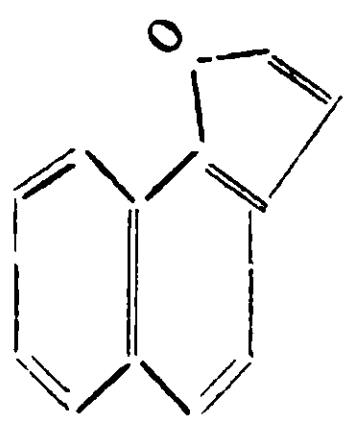
che fa assegnare al derivato la struttura dell'αnaftossazina benzalanilinica.

Anche la sintesi diretta conduce dunque alla formazione di derivati αnaftossazinici.

Alla formazione del nucleo isossazinico prende parte il metino dell'αnaftolo in posizione β:



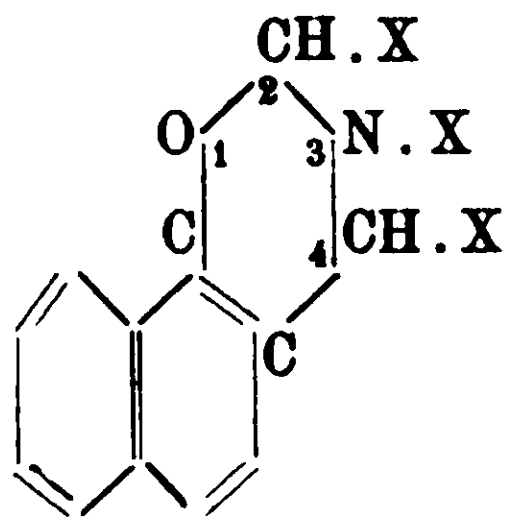
Di solito tale gruppo non entra in reazione così facilmente come i gruppi in α e in α_1; pure non mancano nella letteratura anche altri esempi di derivati dell'αnaftolo con un nucleo laterale nel quale è impegnato il carbonio in β. Così Hantzsch e G. Pfeiffer [1], per azione dell'etere cloroacetacetico sul derivato sodico dell'αnaftolo, hanno ottenuto un composto che deve riferirsi a questo nucleo nafto-furanico:



[1] Berichte, 19 (1886), 1301.

Questa sintesi di αnaftossazine ha luogo anche se invece della benzaldeide ei impiegano le aldeidi della serie alifatica, ma si compie soltanto colle amine primarie aromatiche. Le basi della serie grassa o l'ammoniaca non prendono parte a questa reazione e dai tentativi fatti, impiegando queste amine, si ottennero soltanto derivati *non contenenti azoto.*

Il nucleo ossazinico che si forma coll'αnaftolo, per l'analogia con altri somiglianti, ricordati nel *Lexikon der Kohlenstoff-Verbindungen* del Richter [1], si può denominare: *1-3αnaftoisossazina*, riferendo i relativi derivati allo schema:



2,3,4 Trifenil-1,3 α naftoisossazina.

Alla soluzione alcoolica mista di αnaftolo e di benzaldeide si aggiunge la quantità corrispondente di anilina, allungata pure con un po' d'alcool; il liquido si fa rossastro e si riscalda spontaneamente. Quando è freddo vi si aggiungono poche goccio di acido acetico glaciale e si lascia in riposo. Dopo qualche giorno si depositano dei cristalli romboedrici, regolarmente formati, ed in breve cristallizza una certa quantità del prodotto. Il resto continua a separarsi molto lentamente e ancora dopo un mese se ne raccolgono ulteriori frazioni.

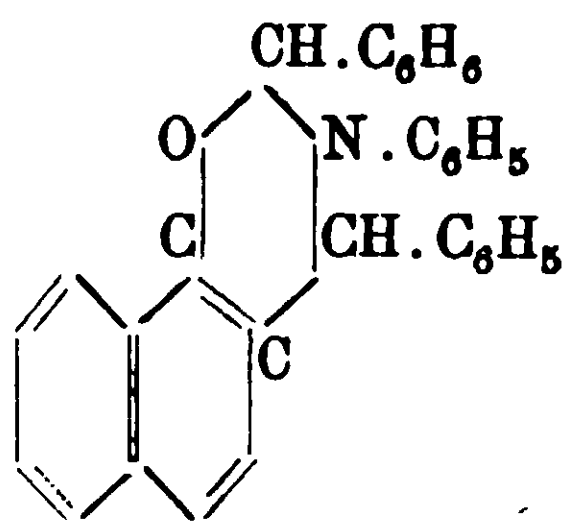
Il composto fu esaurito con alcool facendolo bollire a lungo e così purificato incomincia a ingiallire verso 150° e a 170° è completamente fuso. Cristallizza dalla benzina bollente, in piccolissime scaglie che ingialliscono a 150° e fondono a 158-160°. Del resto, come si vedrà anche più avanti, il punto di fusione di questo de-

[1] Ediz. 1900, pag. 24.

rivato è molto diverso secondo il solvente dal quale è cristallizzato, per quanto la purezza del prodotto sia in tutti i casi tale da non aversi differenze sensibili all'analisi.

Similmente al composto formato partendo dal benzal-anil-αnaftolo, sciolto in benzina e trattato con soluzione eterea di cloruro ferrico non dà, a freddo, alcuna colorazione, ma facendo bollire si produce un color rosso rubino che scompare col raffreddamento.

L'analisi dà valori corrispondenti alla *αnaftossazinabenzal-anilinica :*



I. Gr. 0,2477 dettero gr. 0,7918 di CO_2 e gr. 0,1290 di H_2O.
II. Gr. 0,3446 dettero cm.³ 10 di azoto a 10°,8 e 770 mm.

	trovato		calc. per $C_{30}H_{19}ON$
	I	II	
C %	87,18	—	87,16
H „	5,79	—	5,57
N „	—	3,53	3,40

Azione dell'anidride acetica. Il composto si scioglie nell'anidride acetica bollente con color rosso-aranciato. Col raffreddamento si formano dei cristalletti massicci giallastri che separati per filtrazione e lavati con alcool fondono a 179°. Decomponendo l'anidride acetica con acqua si deposita una polvere gialla che fonde pure verso 179°. Tutte queste frazioni si purificano sciogliendole in poca benzina bollente ed aggiungendo a questa soluzione, quando è fredda, della ligroina. Si separa una polvere cristallina, giallognola che con cloruro ferrico dà fenomeni identici al composto primitivo, ma fonde fra 158° e 195°.

Questa, fatta bollire con poco acido acetico glaciale, si scioglie in piccola parte: il residuo, lavato con alcool e asciugato nel vuoto,

fonde assai nettamente a 195-197°. Con cloruro ferrico si comporta come il composto primitivo.

L'analisi dà valori corrispondenti alla naftossazina immutata:

Gr. 0,2059 dettero gr. 0,6573 di CO_2 e gr. 0,1038 di H_2O.

	trovato	calc. per la sostanza immutata $C_{30}H_{23}ON$
C %	87,06	87,16
H „	5,60	5,57

Un derivato mono-acetilico, $C_{32}H_{25}O_2N$ richiederebbe: C % 84,40, H % 5,49.

Dall'acido acetico col quale fu esaurito il composto ora descritto, per raffreddamento e per aggiunta d' acqua si depongono dei cristalletti giallognoli, lucenti, che fondono a 186°. Con cloruro ferrico dànno anch'essi colorazione rossa soltanto a caldo, e all'analisi forniscono valori corrispondenti al composto primitivo:

Gr. 0,0830 dettero gr. 0,2640 di CO_2 e gr. 0,0425 di H_2O.

	trovato	calcolato per $C_{30}H_{23}ON$
C %	86,75	87,16
H „	5,69	5,57

Dunque l'anidride acetica non ha avuto altro effetto che di fare innalzare notevolmente il punto di fusione, ma derivato acetilico non si è formato. Questo resultato del resto è analogo a quello ottenuto colla corrispondente βnaftossazina. Probabilmente piccolissime quantità di impurezze alterano notevolmente il punto di fusione del composto: da ciò le differenze riscontrate.

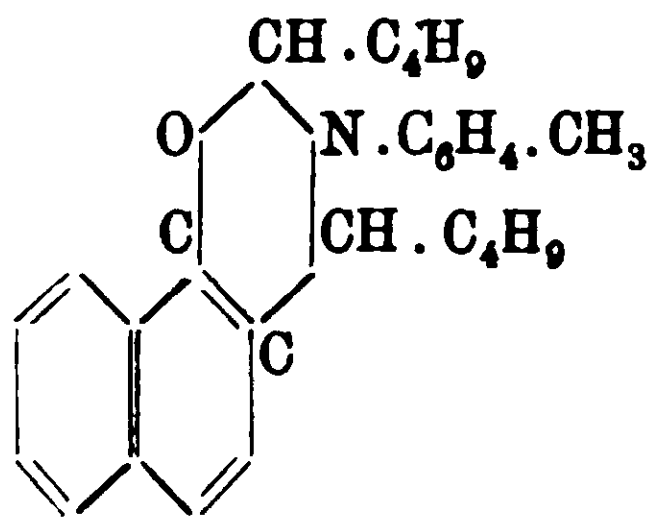
2,4 Dibutil-3 tolil-1,3 α naftoisossazina.

Questo composto è stato preparato, oltre che in modo analogo a quello descritto ora, anche senza far uso di solvente, mescolando αnaftolo, valeraldeide e p. toluidina e scaldandoli per pochi minuti con precauzione a fiamma diretta. Si separa dell'acqua e per raffreddamento rimane una massa vischiosa, che si scioglie in alcool e si tratta con poche goccie di acido acetico glaciale. Dopo poche

ore incominciano a separarsi dei cristalletti lucenti di sostanza quasi pura.

Il derivato cristallizza dall'alcool bollente in aghi bianchi, lucentissimi, che fondono a 191°. Con cloruro ferrico a freddo non dànno alcuna colorazione, ma bollendo si produce un color rosso carminio, intensissimo che non scompare col raffreddamento, e probabilmente è dovuto a fenomeno di ossidazione del composto.

L'analisi dà valori corrispondenti all' *αnaftossazina valeral-toluidinica:*



I. Gr. 0,1941 dettero gr. 0,5924 di CO_2 e gr. 0,1506 di H_2O.
II. Gr. 0,3206 dettero cm.³ 10,6 di azoto a 21° e 758 mm.

	trovato		calc. per $C_{17}H_{23}ON$
	I	II	
C %	83,24	—	83,73
H „	8,62	—	8,52
N „	—	3,83	3,62

Come già è stato osservato, impiegando le amine alifatiche e l'ammoniaca, non si ottiene la formazione di composti αnaftossazinici.

Ho trattato l'αnaftolo, rispettivamente con benzaldeide e ammoniaca alcoolica e con aldeide salicilica e amilaminà. In ambedue i casi si forma, col riposo e dopo lungo tempo, una melma vischiosa di molto difficile purificazione. Si scioglie in alcool e da questa soluzione precipita per aggiunta di acqua acida di acido acetico; ripetendo quest'operazione diverse volte si trasforma fi-

nalmente in una sostanza pulverulenta, di color giallo arancio per il composto benzolico, e verde oliva per quello salicilico. Tanto nell'un caso quanto nell'altro, i composti *non contengono azoto*, ed escono quindi dal campo della presente pubblicazione.

Rispetto alle proprietà dei composti αnaftossazinici precedentemente descritti, devo ancora osservare che essi presentano una grande resistenza agli agenti chimici, così che si possono far bollire anche per lungo tempo colla potassa al 25 % e coll' acido cloridrico al 20 %, senza che vengano menomamente alterati. Coll'anidride acetica bollente non formano derivati acetilici; con cloruro ferrico dànno delle colorazioni rosse e violacee ma soltanto a caldo e transitoriamente. Presentano insomma una grandissima analogia coi derivati del βnaftolo ad essi corrispondenti.

Firenze. Istituto di studj superiori. Giugno 1901.

Su un nuovo azotometro applicabile alla pompa Sprengel;

G. ODDO.

(*Giunta il 30 maggio 1901*).

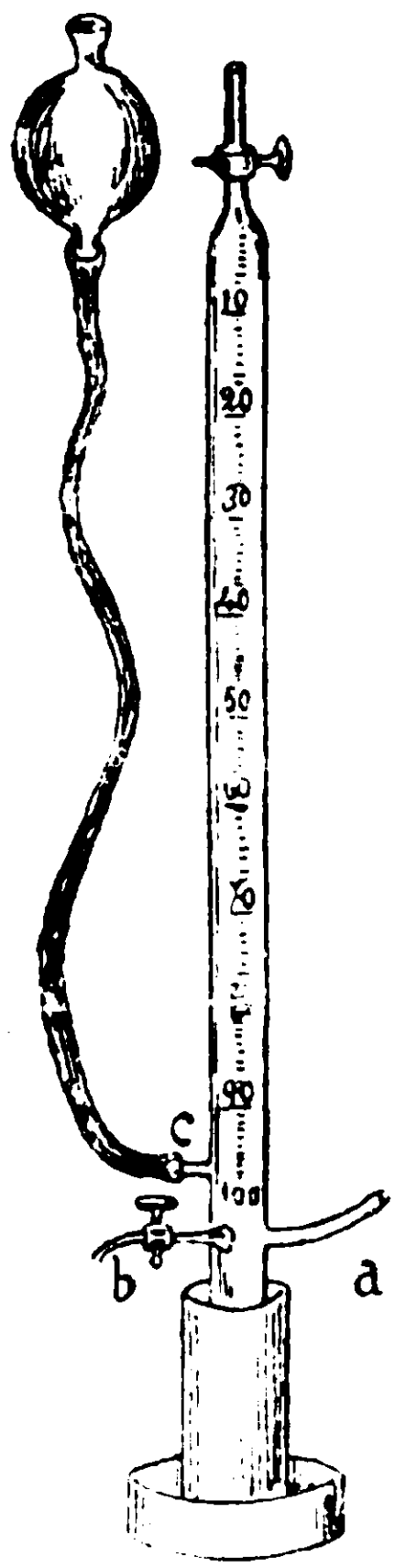
Nelle determinazioni d'azoto nelle sostanze organiche se si fa uso del metodo di scacciare l'aria dal tubo a combustione per mezzo dell'anidride carbonica, fornita dalla decomposizione d'un carbonato, e raccogliere l'azoto nell'azotometro di Schiff, si ottengono risultati superiori a quelli calcolati (circa di 0,2 — 0,3 %); se invece si estrae l'aria per mezzo d'una pompa, la manipolazione delle ordinarie canne graduate per raccogliere il gas, per l' uso della soluzione concentrata di patassa non è scevra d' inconvenienti e di perdita di tempo.

Per unire l' eleganza del primo metodo con l' esattezza del secondo e ottenere una maggiore rapidità ho pensato che basta modificare l' azotometro di Schiff in modo da poterlo applicare alla pompa Sprengel, dandovi una via d'uscita per il mercurio.

A questo scopo il mio azotometro, come quello di Schiff, consta

d'una canna graduata di cc. 100 o 50, che nell'estremità superiore affilata porta un rubinetto e nell'inferiore è chiusa.

A circa cm. 3 dalla base sono saldati tre tubi: *a*, *b*, *c*; i primi due sono al medesimo livello: *a* serve per attaccare l'azotometro alla pompa Sprengel, e far entrare il mercurio e il gas; *b* è a rubibinetto e serve per fare uscire il mercurio che arriva; il terzo *c*, saldato circa mezzo centimetro al di sopra dei due precedenti, serve per il passaggio della soluzione di potassa, come nell'azotometro Schiff.



Ognuno dei tre corpi che vi si raccolgono — mercurio, soluzione di potassa e gas — con questa disposizione trova nell'apparecchio, per ragione di densità, una strada propria.

Conviene montare l'azotometro su un sostegno di circa un decimetro d'altezza, per potere raccogliere agevolmente il mercurio che n'esce.

Per eseguire la determinazione si attacca, per mezzo di un tubo di gomma, l'azotometro all'estremità inferiore della pompa Sprengel, che per l'altra estremità è unita al tubo a combustione; e si procede quasi come si suole usando le campanelle graduate, con le poche modificazioni necessarie: tenendo cioè i due rubinetti dell'azotometro aperti e la bolla contenente la potassa in basso, si fa il vuoto nel tubo a combustione, poi si ristabilisce la pressione, facendo sviluppare la quantità necessaria d'anidride carbonica con la decomposizione d'un po' di carbonato contenuto, al solito, all'estremità del tubo; si ritorna a fare il vuoto e quindi si ristabilisce la pressione con altro sviluppo di CO_2; si riempie allora l'azotometro con soluzione di potassa al 50 $^0/_0$, inalzando la bolla, e, chiuso il rubinetto superiore, si ritorna ad abbassare la bolla medesima al punto d'affioramento del tubo connesso con la pompa, affinchè dentro la canna a combustione non vi sia quasi pressione superiore all'amosferica e si brucia la sostanza.

Terminata la combustione si fa per la terza volta il vuoto, si ristabilisce la pressione con CO_2, e si ritorna a praticare il vuoto per la quarta volta; si distacca quindi l'azotometro dalla pompa, chiudendo prima il tubo di gomma, che ve l'unisce, per mezzo di una pinza di Mohr, e chiudendo pure il rubinetto dal quale è uscito il mercurio.

Si legge il volume del gas raccolto con le solite norme.

Siccome per ottenere una forte rarefazione con una buona pompa Sprengel non s'impiegano più di 5′, la durata dell'analisi riesce molto più breve che facendo uso dell'azotometro Schiff senza vuoto, dà risultati quasi teorici ed è ugualmente elegante.

È quasi superfluo dire che il mio apparecchio, modificato come si crederà più opportuno per forma e volume, riesce utile per tutti i casi nei quali si voglia estrarre un gas da qualunque recipiente e dosarlo.

Cagliari, Istituto di Chimica generale dell'Università, maggio 1901.

Influenza della separazione dello zolfo sulla precipitazione dei sali di ferro;

nota di A. COPPADORO.

(Giunta il 6 luglio 1901)

È noto come nel secondo gruppo può precipitare, in condizioni speciali, per azione dell'idrogeno solforato, anche del ferro; L. Storch [1] trovò che ciò avviene quando la soluzione contenga, oltre al sale di ferro, del cloruro stannoso o stannoso ammonico, e crede che ciò possa dipendere dalla formazione di solfosali insolubili. Wilm [2] inoltre osservò che in soluzione debolmente acida

[1] Ber. der. derit. Ch. Ges. zu Berlin, 16. 2014.

[2] V. Fresenius, Traité d'analyse chimique qualitative. Paris 1897, pag. 231.

può separarsi facilmente insieme a solfuro di platino del solfuro di ferro. Però nessuno accenna alla separazione di ferro con l'idrogeno solforato quando non esistano altri metalli in soluzione; eppure questo fenomeno avviene costantemente quando in un modo o in un altro si separi zolfo.

Infatti: allorchè una soluzione di cloruro ferrico, acidificata con acido cloridrico, viene sottoposta all'azione dell'idrogeno solforato, in seguito alla rispettiva ossidazioae dell' idrogeno solforato e riduzione del sale ferrico in ferroso, è noto che precipita dello zolfo. Se si raccoglie questo su un filtro, lo si lava perfettamente, in modo che nelle acque di lavaggio non si abbia più la reazione del ferro, lo si secca in stufa a 100°, e lo si scioglie sul filtro stesso con solfuro di carbonio purissimo, rimane un piccolo residuo nerastro, il quale, sciolto nell'acido cloridrico, dà le reazioni caratteristiche del ferro; dall' acido cloridrico poi vien messo in libertà un gas, che all'odore, e alle reazioni colla carta all'acetato di piombo e al nitroprensiato sodico, si riconosce essere idrogeno solforato. Sciogliendo invece questo residuo nell' acido nitrico diluito si osserva che esso contiene tracce d'acido cloridrico.

Lo stesso fatto avviene se si usa una soluzione di solfato ferrico; mentre se si sottopone all'azione del gas solfidrico una soluzione di cloruro o solfato ferroso non precipita punto del ferro.

Il ferro che si trova nel residuo, è propriamente alla quantità di ferro contenuta nella soluzione ferrica, e alla quantità di solfo che precipita. Di una soluzione di Fe_2Cl_6, contenente gr. 0,0291 di Fe per cc., furono presi 20 cc. e 40 cc., acidificati con HCl e sottoposti all' azione di H_2S gassoso. Lo solfo separato per filtrazione, lavato fino a non aver più reazione di ferro nelle acque di lavaggio, fu seccato a 100° e pesato; indi fu sciolto in solfuro di carbonio, e il residuo fu seccato e calcinato in crogiolo (per cui probabilmente si trasformò in Fe_2O_3) e pesato. Si ottenne:

20 cc. Fe_2Cl_6	solfo + residuo = gr. 0,1563	residuo = gr. 0,0045
40 cc. „	„ = „ 0,3213	„ = „ 0,0082

Il residuo ottenuto dai 20 cc. fu inoltre, dopo la calcinazione, sciolto in acido cloridrico, filtrato e precipitato con ammoniaca. Si ottenne Fe_2O_3 = gr. 0,0035.

Da 20 cc. di una soluzione di solfato ferrico (Fe. per cc.=grammi 0,041) acidificata con acido solforico si ebbe un residuo di gr. 0,0015.

La quantità d'acido presente e la durata del tempo, nel quale la soluzione è sottoposta all'acido solfidrico non hanno nessuna influenza. Se sopra 40 cc. di una soluzione di Fe_2Cl_6, contenente per cc. gr. 0,0838 di ferro, acidificati successivamente con quantità sempre crescenti di acido cloridrico (al 19 %), si fa agire l'idrogeno solforato per 1 ora o per 3 ore si ha:

		1 ora	3 ore
40 cc. Fe_2Cl_6	residuo =	gr. 0,0018	gr. 0,0010
„ „ + 2 cc. HCl	„ =	„ 0,0020	„ 0,0010
„ „ + 4 cc. „	„ =	„ 0,0019	„ 0,0019
„ „ + 10 cc. „	„ =	„ 0,0014	„ 0,0017
„ „ + 20 cc. „	„ =	„ 0,0028	„ 0,0020
„ „ + 40 cc. „	„ =	„ —	„ 0,0010

Ma non soltanto, allorchè lo zolfo dell'idrogeno solforato vien messo in libertà, precipita ferro; esso precipita anche se si decompone con un acido una soluzione d'iposolfito sodico, mescolata con una soluzione di cloruro ferrico.

La precipitazione dello zolfo non avviene per aggiunta dell'acido che allorquando l'iposolfito è in eccesso, perchè, è noto, dapprima si forma cloruro ferroso, tetrationato sodico, e il sale sodico dell'acido aggiunto; è quindi necessario avere iposolfito in eccesso.

Mescolando soluzione di Fe_2Cl_6 (Fe per cc. = gr. 0,0291) con soluzione $Na_2S_2O_3$ (200 gr. di sale cristallizzato per litro) e aggiungendo HCl (al 10 %), ottenni:

			solfo + residuo	residuo
20 cc. Fe_2Cl_6	40 cc. $Na_2S_2O_3$	30 cc. HCl	gr. 0,4388	0,0015 (I)
40 cc. „	80 cc. „	60 cc. „	„ 1,0219	0,0012 (II)

Il filtrato di cloruro ferroso, contenente in soluzione anidride solforosa, venne sottoposto all'azione dell'idrogeno solforato; precipitò solfo e insieme ad esso, anche in questo caso, ferro:

dal filtrato	(I)	residuo	= gr. 0,0040
„	(II)	„	= „ 0,0067

Questo fatto che il ferro precipita anche da un sale ferroso, quando nello stesso tempo si separi zolfo, mentre sopra abbiamo osservato che nessuna precipitazione avveniva in una soluzione di sale ferroso, non contenente anidride solforosa, ci mostra come la precipitazione del ferro dipenda unicamente dalla precipitazione dello zolfo. Ciò è confermato dal fatto che facendo agire l'idrogeno solforato sopra una soluzione di cloruro ferroso preparato direttamente sciogliendo il ferro nell'acido cloridrico, alla quale venga aggiunta una soluzione di anidride solforosa, anche in questo caso insieme allo zolfo precipitato si trova del ferro. Eliminato lo zolfo si sciolse il residuo in acido cloridrico e dopo averlo perossidato con acido nitrico fu precipitato con ammoniaca.

40 cc. $FeCl_2 + SO_2$	residuo = gr. 0,0020	Fe_2O_3 = gr. 0,0018
„ „	„ = „ 0,0025	„ = „ 0,0016

Quale è la condizione di equilibrio che determina la separazione del sale di ferro in presenza di solfo? Si possono fare varie ipotesi, ma in tutte l'elemento che bisogna considerare è la separazione dello zolfo.

È noto come in soluzione si formi, per azione dell'idrogeno solforato sull'anidride solforosa, dello zolfo colloidale solubile [1], che esso precipita per aggiunta di una soluzione salina e può esser di nuovo sciolto nell'acqua, riprecipitato etc.; si ammette inoltre che esso esista per un certo tempo in soluzione allorquando si decompone con un acido la soluzione di un iposolfito [2]. Quindi anche nel caso nostro, sia quando si fa agire un acido sull'iposolfito, sia quando si fa passare idrogeno solforato nella soluzione ferrosa contenente anidride solforosa è certo che da principio si ha solfo colloidale in soluzione, ed è assai probabile che questo si formi anche nella riduzione del sale ferrico.

(1) Debus, Ann. 244, 82.

(2) Hollemam. Zeit. für phys. Ch. 17, 153.

V. Oettingen Zeit. für phys. Ch. 33, 1 e 500.

Lobry de Bruyn, Rec de Trav. chim. de P. B. e de la Belgique XIX 3, pag. 236.

Una spiegazione del fenomeno si potrebbe forse trovare invocando l'osservazione di Graham [1], sopra la precipitazione di due colloidi quando si mescolino le loro soluzioni. Qui difatti si verrebbe ad avere nella stessa soluzione solfo colloidale e idrato ferrico o qualche suo sale basico colloidale; questi ultimi, come è noto, si formano in quantità più o meno grande a seconda della concentrazione della soluzione e anche in presenza di acido cloridrico libero. Però si presentano subito alcune obbiezioni e prima fra le altre questa, che la quantità di ferro che precipita è piccola in confronto del ferro totale (da 0,5 % a 0,1 % circa), e sopra di essa non influisce la maggiore o minore quantità di acido cloridrico libero, mentre coll'aumentare di questo certamente diminuisce l'idrolisi; e in secondo luogo che il fenomeno avviene anche con soluzioni di sale ferroso, dove l'idrolisi si può ritenere tanto piccola da essere quasi trascurabile: è vero però che non posso assolutamente escludere che nelle soluzioni ferrose si sia formata una piccola quantità di sale ferrico durante la filtrazione ed il lavaggio dello zolfo precipitato, operazione che richiede un certo tempo.

In ogni modo il fenomeno non è semplice e con tutta probabilità vi può influire la formazione di composti colloidali ancora non conosciuti contenenti il solfidrile in luogo dell'ossidridele come lo dimostra lo sviluppo di idrogeno solforato che si ha trattando con un acido. Mi riserbo di ritornare sull'argomento.

Ringrazio il prof. Nasini, nel cui istituto furono fatte queste ricerche ed il prof. Carrara, che fu largo di consigli e di aiuti.

Istituto di chimica generale della università di Padova, Maggio 1901.

---

[1] Th. Graham: Ann. und Ch. mad. Pharm. 121, pag. 1, 1862.

Determinazione del peso molecolare col metodo ebullioscopico nelle sostanze volatili. Comportamento dell' iodio e di alcune cloroanidridi inorganiche.

nota IV [1] di G. ODDO.

È nota l' interessante relazione eh' esiste tra le pressioni parziali in un miscuglio di due vapori e le concentrazioni di esso e della soluzione che lo fornisce.

Studiata già da molti [2], venne espressa da Plank [3] con la formola:

$$c - c_1 = \frac{p - p_1}{p}$$

e da Nernst [4] con l'altra:

$$c - c_1 = \frac{p - p_1}{p} \left(\frac{1}{1 + \frac{n}{N}} \right)$$

nelle quali c indica la concentrazione molecolare della soluzione, c_1 quella del vapore, p la tensione di vapore del solvente e p_1 quella della soluzione, n il numero delle molecole del corpo disciolto e N quelle del solvente.

Per soluzioni diluite la formola di Nernst acquista quasi il valore di quella di Plank, poichè $\frac{1}{1 + \frac{n}{N}}$ si avvicina all'unità.

Beckmann e Stock [5] se ne avvalsero per determinare il valore della correzione d'apportare ai pesi molecolari ricavati col metodo ebullioscopico, quando la sostanza disciolta è volatile col solvente. Basterà adottare invece della nota espressione:

$$M = \frac{g_2 \Gamma}{\nabla} \qquad (I)$$

(1) Vedi note precedenti: Oddo e Serra, Gazz. chim. ital., 1899, II, 318 e 848; Rend. Accad. Lincei 1899, 244 e 281; Oddo, Gazz. chim. ital., ibid. 880 e Rend. Accad. Lincei, ibid., 252.

(2) Wied. Ann. 14, 48 (1881).

(3) Zeit. phys. Ch. II, 408 (1888).

(4) Zeit. phys. Ch. VIII, 110 (1891).

(5) Zeit. phys. Ch. XVII, 110 (1895).

l'altra:

$$M = \frac{(g_2 - g_1)\Gamma}{\Delta} \qquad (II)$$

nelle quali M esprime il peso molecolare che si cerca, g_2 la concentrazione della soluzione, g_1 quella del vapore, Γ la costante di innalzamento molecolare d'ebollizione e Δ l'innalzamento del punto d'ebollizione.

E poichè

$$\frac{g_1}{g_2} = \alpha$$

è quasi costante per le diverse concentrazioni, si può fare anche uso di quest'altra formola:

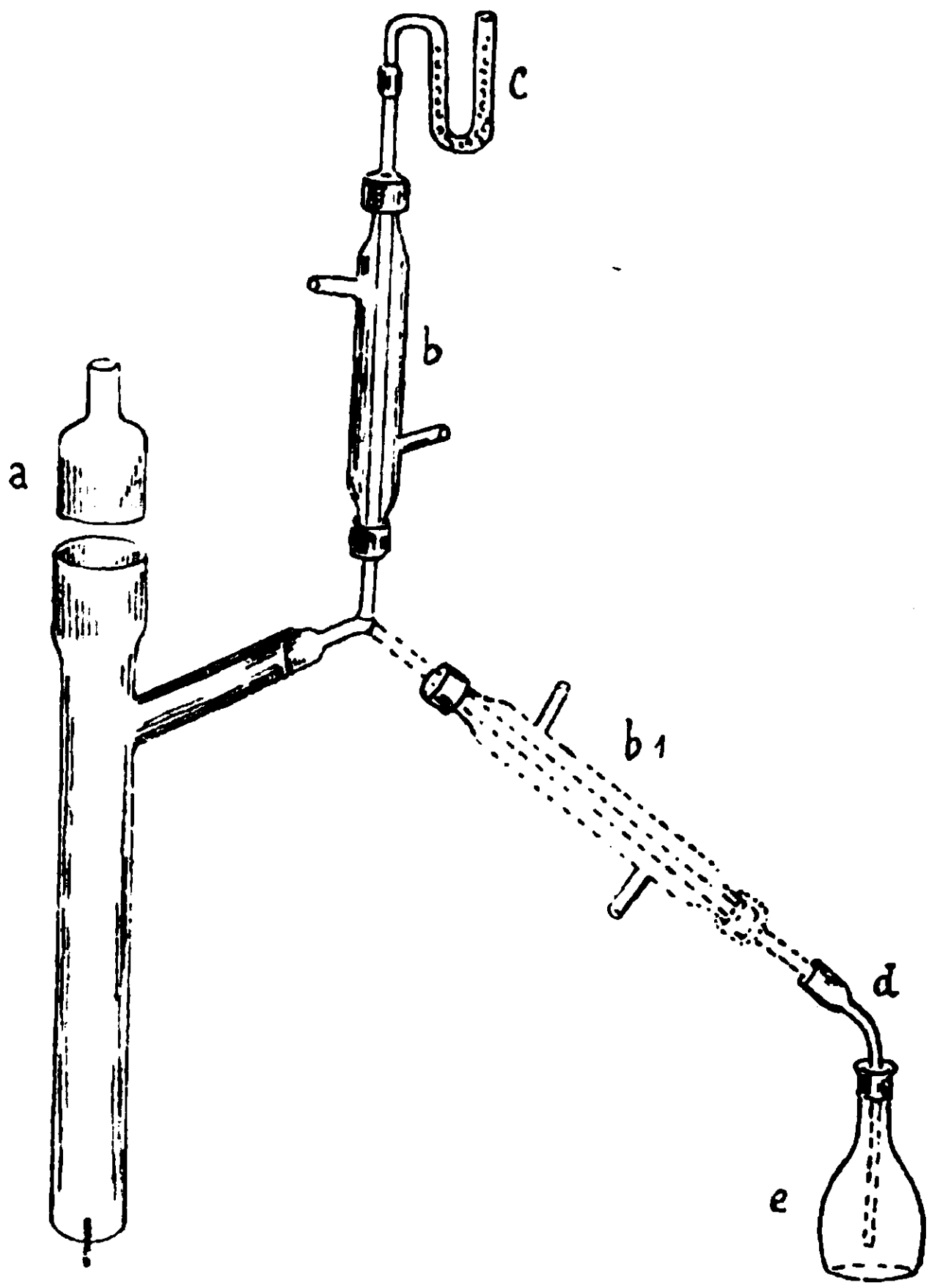
$$M = \frac{g_2(1 - \alpha)\Gamma}{\Delta} \qquad (III)$$

Quindi per determinare il peso molecolare col metodo ebullioscopico delle sostanze volatili occorre conoscere, oltre i soliti dati, la concentrazione del vapore.

Per raggiungere questo scopo Beckmann e Stock hanno pensato di distillare separatamente una soluzione di concentrazione conosciuta della sostanza da esaminare e raccoglierne diverse frazioni: determinato il peso della sostanza distillata col solvente, calcolavano la concentrazione di ciascuna frazione (che indicava quella del vapore corrispondente (g_1)), inoltre la concentrazione che aveva la soluzione bollente, che le aveva fornite, al principio e alla fine, ne pigliavano la media (g_2), e ottenuti così i valori di g_1 e g_2 ricavavano α. Eseguivano poscia, in una seconda serie d'esperienze, le determinazioni ebullioscopiche col processo ordinario, e nelle grandezze molecolari osservate per le diverse concentrazioni introducevano la correzione indicata da tale rapporto secondo la formola (III).

Questo processo è lungo e costoso, perchè richiede per ogni sostanza due serie diverse d'esperienze; le quali poi, appunto perchè eseguite in serie, possono condurre, per un cumulo di piccoli errori, a dei risultati del tutto erronei. Ciò difatti credo sia capitato a Beckmann e Stock nell'applicare il loro metodo allo studio delle soluzioni bollenti d'iodio, come dimostrerò nel corso di questa Memoria.

Col metodo ch'io descrivo invece una sola esperienza è sufficiente a fornirci tutti i dati necessari per il calcolo del peso molecolare con le formole (II) o (III), ed in modo così semplice e rapido, che chiunque lo può subito eseguire se, compita la determi-



nazione ebullioscopica, gl'insorga il dubbio, per i risultati ottenuti, che la sostanza disciolta sia volatile col solvente.

Io ho fatto uso nelle mie ricerche del solito apparecchio Beckmann [1] con refrigerante [2]; ma al tubo ebullioscopico, per la natura delle sostanze da studiare, adattai turaccioli di vetro a smeriglio, anzichè, come si suole, di sughero. Quello destinato al passaggio del termometro aveva la forma *a*, rappresentata nella figura, affinchè vi si potesse adattare o per mezzo d'un anello di sughero

(1) Zeits. phlys. Ch. VIII, 224 (1891).
(2) Ibid., XV, 668 (1894).

d'un millimetro circa di spessore, o a dirittura a smeriglio. L'altro turacciolo, pure pervio, era saldato ad una canna di un piccolo refrigerante a corrente d'acqua, e questa canna era piegata ad angolo tale che il refrigerante potesse mettersi in posizione quasi verticale (*b*) a ricadere, ovvero, facendolo girare di 180°, in posizione inclinata (b_1) per distillare, lasciando tutto il resto dell'apparecchio immutato.

Le determinazioni venivano condotte nel seguente modo: eseguiva anzitutto al solito la lettura del punto d'ebollizione del solvente, vi aggiungeva la sostanza da studiare e, tenendo il refrigerante del tubo ebullioscopico a ricadere (*b*) e chiuso con tubo a cloruro di calcio (*c*), eseguiva la lettura del punto d'ebollizione della soluzione. Quindi, sospendendo per comodità per pochi istanti il riscaldamento, faceva ruotare il refrigerante sino a condurlo alla posizione (b_1), al tubo ad U sostituiva un piccolo allunga (*d*) unito anch'esso a smeriglio alla canna del refrigerante, e destinato a portare il liquido che distillava nel fondo di una boccetta (*e*) a turacciolo smerigliato e tarata, circondata di ghiaccio. Raccolta una certa quantità di liquido, leggeva di nuovo la temperatura, staccava l'allunga e ritornava a pesare la boccetta. Nel liquido raccolto determinava la quantità di sostanza distillata col solvente e quindi calcolava tutti gli altri dati necessari, come risulta dalle tavole.

Quando la titolazione della sostanza distillata col solvente si può eseguire volumetricamente, come nel caso dell'iodio, tutto il processo dell'operazione non richiede più di due ore, e in cinque ore senza disagio se ne possono compire tre successive. La quantità di solvente che impiegava in ciascuna determinazione era tale da superare di circa un centimetro il bulbo del termometro, e sospendeva la distillazione quando il livello del liquido raggiungeva quasi l'apice del bulbo, evitando sempre che rimanesse in parte scoperto.

Pel bagno esterno impiegava il medesimo solvente, al quale aggiungeva piccola quantità di altre sostanze non volatili.

Fissato il metodo, ho ripreso lo studio delle soluzioni bollenti d'iodio e di alcune cloroanidridi inorganiche, a complemento delle ricerche precedentemente pubblicate da me in collaborazione col D.r Serra, citate avanti.

I.

Iodio

Nel lavoro predetto, dopo aver riassunto le divergenze inesplicabili ch'esistono nei risultati sperimentali pubblicati da diversi chimici sulla grandezza molecolare dell'iodio in soluzione, facemmo notare come anche alcuni dei nostri, ricavati col metodo ebullioscopico, differivano di molto da quelli trovati da Beckmann e Stock [1], e segnatamente le determinazioni eseguite in soluzione nel benzolo e in alcool etilico. Difatti, calcolando il peso molecolare con la formola (I), noi abbiamo ottenuto 273-279 nel benzolo, 265-275 nell'alcool; e Beckmann e Stock invece 335-360 nel primo e 330-342 nel secondo solvente; mentre $I_2 = 243,70$.

Essi attribuirono le cifre così elevate ottenute alla volatilità dell'iodio; e difatti, determinando α della formola (III), trovarono che raggiungeva un altissimo valore (0,27 — 0,30 e 0,27 — 0,33) e apportata questa correzione, i pesi molecolari osservati si riducevano rispettivamente a 223-235 e 235-241, cioè per la molecola di 2 atomi.

Sicuri delle nostre esperienze, più volte ripetute, non esitammo a sollevare dei dubbi anche sul valore della correzione introdotta da questi due chimici; scrivemmo infatti allora [2]: " Noi non sappiamo spiegare questa grande divergenza nei risultati sperimentali; siamo però convinti, per ripetute esperienze, che durante le determinazioni la quantità di iodio che si volatilizza è piccolissima tanto da colorare talvolta poco o quasi affatto i vapori del solvente, e quindi anche i valori della correzione introdotta dai predetti chimici non si possono ritenere del tutto esatti. "

E non ci eravamo ingannati! Stabilito il metodo sperimentale, che ho descritto, ho voluto ripetere gran parte dell'esperienze ebullioscopiche di Beckmann e Stock, ed ho potuto dimostrare che questi due chimici son caduti in grave errore sia nelle determinazioni ebullioscopiche, che in quelle per fissare il valore di α della formola (III).

I risultati, da me ottenuti, sono riportati nelle seguenti tavole,

(1) Gazz. chim. ital. 1899, II, 843-847 e Vund. Acc. Lincei, 1899, 282-284.
(2) L. c.

dove con l'espressioni " concentrazione iniziale e finale „ intendo dire quelle che aveva la soluzione bollente prima d'eseguire la distillazione e alla fine di questa; sotto l'espressione " molecola osservata „ riporto i valori che risultano calcolando il peso molecolare con la formula (I), e con " molecola corretta „, quelli che risultano calcolando con la formula (II) o (III).

Riporto inoltre brevemente, per comodità del lettore, sotto la rubrica " Nostri risultati precedenti „ quelli pubblicati da me e Serra per i solventi che allora studiammo, assieme ai risultati di Beckmann e Stock per $\frac{g_1}{g_2} = \alpha$ e per la molecola osservata e corretta, affinchè se ne possa constatare la grave divergenza.

In cloroformio.

$\Gamma = 36,6$ $\qquad$ $I_2 = 253,70$

		Determinazioni		
		I.	II.	III.
Frazione distillata	peso	4,0397	5,2865	5,3754
	iodio in essa contenuto	0,0026	0,0047	0,0080
	solvente „ „	4,0371	5,2818	5,3674
	concentrazione (g_1). . .	0,0644	0,0889	0,1491
Soluzione bollente	concentrazione iniziale.	1,4148	2,0499	3,5724
	„ finale. .	1,6241	2,4895	4,2906
	media (g_2).	1,51945	2,2697	3,9315
$\frac{g_1}{g_2} = \alpha$		0,04	0,04	0,04
Inalzamento del punto di ebollizione	a concentraz. iniziale .	0°,198	0°,246	0°,445
	„ finale . .	0 ,216	0 ,298	0 ,511
	media (Δ).	0 ,207	0 ,272	0 ,478
Molecola	osservata	268	305	301
	corretta	257	292	289

In questo e in tutti i casi consimili che riscontreremo in questo lavoro ho tralasciato d'introdurre anche la correzione che deriva dal fatto che il corpo in soluzione è in parte polimerizzato, mentre non lo è forse allo stato di vapore mescolato con quello del solvente.

Beckmann e Stock trovarono in cloroformio:

$$\frac{g_1}{g_2} = \alpha \; 0{,}27; \quad 0{,}28; \quad 0{,}26; \quad 0{,}28; \quad 0{,}27.$$

e per le concentr. della soluzione bollente	0,800;	1,670;	2,240;	3,530;	4,220;	5,260
molecola { osservata	325	306	301	321	316	316
molecola { corretta	277	233	220	234	231	231

In tetraclorometane.

$\Gamma = 52{,}6$ $\qquad$ $I_2 = 253{,}70$

		Determinazioni		
		I.	II.	III.
Frazione distillata	peso	3,8061	2,6134	3,1974
	iodio in essa contenuto	0,0097	0,0077	0,0101
	solvente	3,7964	2,6057	3,1873
	concentrazione (g_1)	0,2555	0,2955	0,3168
Soluzione bollente	concentrazione finale	1,6566	2,4013	3,8197
	" "	1,9156	2,6687	4,4047
	media (g_2)	1,7861	2,5350	4,1122
$\frac{g_1}{g_2} = \alpha$		0,14	0,12	0,08
Inalzamento del punto di ebollizione	a concentraz. iniziale	0^0,234	0^0,343	0^0,545
	" finale	0 ,266	0 ,385	0 ,618
	media (Δ)	0 ,250	0 ,364	0 ,581
Molecola	osservata	376	366	372
	corretta	325	322	342

Nostri risultati precedenti, molecola non corretta: 382 — 392.

Beckmann e Stock invece ottennero:

$$\frac{g_1}{g_2} = \alpha \; 0{,}35; \quad 0{,}38; \quad 0{,}38; \quad 0{,}38; \quad 0{,}38; \quad 0{,}34.$$

e per le concentrazioni:		1,040;	2,075;	3,904;	6,001
molecola	osservata . . .	370	365	374	382
	corretta. . . .	233	230	236	241

In alcool etilico.

$\Gamma = 11{,}5$ $\qquad$ $I_2 = 253{,}70$

		Determinazioni		
		I.	II.	III.
Frazione distillata	peso	4,1808	5,0630	2,0542
	iodio in essa contenuto	0,0012	0,0024	0,0012
	solvente.	4,1796	5,0606	2,0530
	concentrazione (g_1). . .	0,0287	0,0474	0,0584
Soluzione bollente	concentrazione iniziale.	1,1652	1,7062	3,1213
	» finale. .	1,7364	2,8460	3,8095
	media (g_2).	1,4508	2,2761	3,4654
$\frac{g_1}{g_2} = \alpha$		0,02	0,02	0,016
Innalzamento del punto di ebollizione	a concentraz. iniziale .	0°,053	0°,075	0°,142
	» finale. .	0 ,077	0 ,119	0 ,174
	media (Δ).	0 ,065	0 ,097	0 ,158
Molecola	osservata	257	269	252
	corretta	252	264	248

Nostri risultati precedenti per concentrazioni variabili da 1,8 a 6 % 265-275, molecola non corretta.

Beckmann e Stock invece ottennero:

$$\frac{g_1}{g_2} = \alpha \quad 0{,}27; \quad 0{,}29; \quad 0{,}28; \quad 0{,}33; \quad 0{,}33; \quad 0{,}29.$$

e per le concentrazioni:		3,217;	6,650;	9,533;	11,850
molecola	osservata	342	334	330	334
	corretta	241	235	233	235

In benzolo.

$\Gamma = 26{,}7$ $\qquad$ $I_2 = 253{,}70$

		Determinazioni	
		I.	II.
Frazione distillata	peso	3,2036	2,4310
	iodio in essa contenuto. .	0,0004	0,0012
	solvente	3,2032	2,4298
	concentrazione (g_1)	0,0124	0,0494
Soluzione bollente	concentrazione iniziale . .	1,0192	3,4818
	» finale . . .	1,3552	4,0320
	media (g_2)	1,1872	3,7569
$\frac{g_1}{g_2} = \alpha$		0,01	0,01
Inalzamento del punto di ebollizione	a concentrazione iniziale .	0°,104	0°,340
	» finale. .	0 ,140	0 ,400
	media (Δ)	0 ,122	0 ,370
Molecola	osservata.	260	271
	corretta	257,4	268

Nostri risultati precedenti per concentrazioni che variavano da 2,2 a 9,2: 273 — 279, molecola non corretta.

Beckmann e Stock invece ottennero:

$$\frac{g_1}{g_2} = \alpha \quad 0{,}27; \quad 0{,}30; \quad 0{,}30; \quad 0{,}28; \quad 0{,}30; \quad 0{,}30;$$

e per le concentr.		2,055;	2,918;	5,311;	8,762	1,804;	3,110;	5,080
molecola	osservata	354	342	343	344	347	360	335
	corretta	251	242	233	233	246	255	238

Oltre che in questi quattro solventi Beckmann e Stock studiarono le soluzioni in cloruro d'etilene, alcool metilico, metilal e acetone, liquidi dei quali non ho potuto per ora disporre, per ripetere le loro esperienze, che i risultati ottenuti con gli altri quattro studiati mi autorizzano a ritenere anch'esse erronee.

E però concludendo su questa parte del mio lavoro noi non possiamo asserire in generale, come fanno Beckmann e Stock, che la molecola dell'iodio nelle diverse soluzioni bollenti sia sempre costituita da due atomi: risulta dalle mie esperienze invece che a molecola corretta ciò si può asserire per le soluzioni in benzolo (rossa), alcool etilico (rosso bruna) e solfuro di carbonio (violetta) [1]; invece in cloroformio (soluzione violetta) a concentrazioni superiori al 2 % s'ottengono valori superiori di circa $\frac{1}{5}$ a quelli calcolati per la molecola biatomica, e in tetraclorometane (soluzione violetta) fin da deboli concentrazioni valori ancora superiori, che se non corrispondono per la molecola di tre atomi, poco probabile, ora come nella nota precedente mi conducono a conchiudere che le molecole dell'iodio nelle soluzioni bollenti in cloroformio e più ancora in tetraclorometane risultano di un miscuglio di I_2 e I_4; e questo stato di polimerizzazione parziale pare non abbia alcuna influenza sul colorito della soluzione, difatti sono violette sia le soluzioni in questi due ultimi solventi, che quelle in solfuro di carbonio, la quale contiene esclusivamente molecole I_2.

[1] Nel lavoro col Dr. Serra.

II.

Cloroanidridi inorganiche.

Nel lavoro sulle cloroanidridi inorganiche, eseguito in parte pure in collaborazione col D.r Serra [1], abbiamo osservato che alcune di esse in soluzione hanno un peso molecolare variabile con la natura del solvente e la temperatura. Riscontrammo questo fenomeno in modo notevole nell'ossicloruro di fosforo, per il quale col metodo ebullioscopico in soluzione nel tetraclorometane e nel benzolo ottenemmo dei valori corrispondenti quasi alla formola doppia, e valori alquanto più bassi nel solfuro di carbonio (p. e. 47°); mentre nel cloroformio (p. e. 63°) e nell'etere ricavammo risultati corrispondenti alla formola semplice; e similmente valori per la formola semplice ottenemmo nelle soluzioni benzoliche col metodo crioscopico. Paragonammo quindi questo fenomeno di polimerizzazione che avviene all'ebollizione alla condensazione riscontrata crioscopicamente nei composti ossidrilati organici in soluzione nei solventi esenti d'ossidrile, come il benzolo; e io poi, in alcune ricerche chimiche [2], dimostrai come sostituendo agli atomi di cloro dell'ossicloruro dei radicali organici positivi (anilidi), o negativi (esteri dei fenoli), nei primi derivati soltanto si manifesta la tendenza alla condensazione, ma questa non dà mai origine a prodotti a molecola doppia stabili, se si eccettua forse l'ossifosfazobenzolanilide, della quale però i caratteri di solubilità, mentre fanno ammettere la condensazione, impediscono di poterla dimostrare sperimentalmente.

Di altre cloroanidridi studiammo il comportamento ebullioscopico, ma con risultati poco soddisfacenti; quasi per tutte ottenemmo delle grandezze molecolari superiori alle calcolate per la molecola semplice; ma se per l'ossicloruro di fosforo l'intensità del fenomeno e il comportamento rispetto ai diversi solventi e segnatamente al cloroformio e al solfuro di carbonio ci fece ritenere senza esitanza che una polimerizzazione parziale realmente avvenisse, sugli altri risultati sollevammo dei dubbi; scrivemmo difatti

[1] Gazz. chim. it. 1899, II, 318 e Rend. Acc. Lincei 1899, 244.
[2] Gazz. chim. it. 1899, II, 330.

esplicitamente [1]: " Con altre cloroanidridi abbiamo ottenuto dei risultati i quali possono far supporre finora che avvenga soltanto polimerizzazione parziale a caldo, che varia alquanto con la natura del solvente. Diciamo finora, perchè i valori dei pesi molecolari che pubblichiamo sono stati calcolati secondo la nota formola:

$$M = \frac{C \cdot K}{I}$$

In una prossima comunicazione dimostreremo quale sia il valore della tensione di vapore parziale delle singole sostanze disciolte, alla temperatura d'ebollizione delle soluzioni usate, e, introducendo questa correzione, indicheremo i risultati definitivi. Si può prevedere però fin d'ora che per alcuni di essi la correzione da apportare sarà quasi trascurabile, poichè W. Nernst [2] con soluzioni di benzolo e cloroformio in etere trovò che il peso molecolare osservato supera quello corretto soltanto del 10 al 20 % „ [3].

I risultati che ho ora ottenuto in parte collimano con queste nostre previsioni, in parte le hanno sorpassate: resta però confermato il fatto che alcune cloroanidridi, e più di tutte finora l'ossicloruro di fosforo, in alcune soluzioni bollenti tendono a polimerizzarsi.

In tutte l'esperienze riportate nelle tavole la cloroanidride di-

(1) L. c.

(2) Zeits. phys. chem. 8, 129.

(3) Dopo la lettura di quanto ho voluto riportare testualmente dalla nostra memoria riusciranno senza dubbio incomprensibili le seguenti parole del Prof. Ciamician, che tolgo dalla sua relazione ai Lincei sul concorso all'ultimo premio reale per la Chimica: "La Commissione ha osservato riguardo ai lavori sulle cloroanidridi, che introducendo nei risultati sperimentali descritti dall' Oddo, la correzione indicata dal Beckmann per il metodo ebullioscopico quando la sostanza disciolta e il solvente hanno punti d'ebollizione vicini, si elimina l'anomalia da lui notata „.

Lungi da me il pensiero che il Prof. Ciamician abbia mirato all' effetto che questo giudizio produce sugli uditori e sui lettori della sua relazione.

Non vi ha però chi non s' accorga che il far risultare come osservazione originale di una commissione ciò che noi abbiamo scritto e ripetuto e ci proponevamo di sottoporre a nuove esperienze ò semplicemente volerci regalare l'accusa d'aver ignorato tutto quanto sarebbe stato nostro dovere conoscere.

Che dire poi della sua profezia? Fondata in aria, quantunque espressa come osservazione categorica, non ha avuto fortuna, e lo mostrano i risultati di quest'esperienze, che mentre egli profetizzava, io eseguiva. — Giuseppe Oddo.

stillata col solvente veniva decomposta con acqua a temperatura ordinaria e, scacciato il solvente organico, si dosava il cloro (o il bromo per l'ossibromuro) col metodo ponderale.

Ossicloruro di fosforo in tetraclorometane.

$\Gamma = 52,6$ $POCl_3 = 153,5$

		Determinazioni			
		I	II	III	IV
Frazione distillata	peso	4,6620	3,9516	4,0966	5,1878
	ossicloruro in essa contenuto.	0,0327	0,0411	0,0462	0,0790
	solvente „ „	4,6293	3,9105	4,0504	5,1088
	concentr. (g_1).	0,7063	1,0510	1,1406	1,5463
Soluzione bollente	concentr. iniz.	1,4662	2,3869	2,9508	4,1322
	„ finale.	1,6435	2,6369	3,2874	4,8286
	media (g_2). . .	1,55485	2,5119	3,1191	4,4804
$\frac{g_1}{g_2} = \alpha$		0,45	0,41	0,365	0,34
Inalzamento del punto d' ebolliz.	a concen. iniz.	$0^0,221$	$0^0,356$	$0^0,391$	$0^0,570$
	„ finale.	0 ,243	0 ,387	0 ,481	0 ,678
	media (Δ) . . .	0 ,232	0 ,372	0 ,436	0 ,624
Molecola	osservata . . .	352	355	376	378
	corretta	194	210	239	250

I valori ottenuti da me per la molecola osservata coincidono quasi del tutto con quelli precedentemente da noi pubblicati. Quantunque la correzione che in essi s' introduce sia molto elevata, tuttavia riesce evidente il fenomeno della condensazione, che cresce con l'aumentare della concentrazione.

Ossicloruro di fosforo in benzol.

$\Gamma = 26,7$ $POCl_3 = 153,5$

		Determinazioni		
		I	II	III
Frazione distillata	peso	1,9844	2,0506	2,1661
	ossicloruro in essa contenuto	0,0056	0,0138	0,0207
	solvente „ „	1,9788	2,0368	2,1454
	concentrazione (g_1)	0,2829	0,6775	0,9648
Soluzione bollente	concentrazione iniziale	0,9893	2,0702	3,3240
	„ finale	1,1037	2,3093	3,8021
	media (g_2)	1,0465	2,18975	3,56305
$\frac{g_1}{g_2} = \alpha$		0,27	0,31	0,27
Inalzamento del punto d' ebolliz.	a concentraz. iniziale	0°,080	0°,163	0°,290
	„ finale	0 ,094	0 ,188	0 ,320
	media (Δ)	0 ,087	0 ,176	0 ,305
Molecola	osservata	321	332	312
	corretta	234	229	228

I risultati dell'altra memoria oscillano tra 283 e 309, molecola non corretta.

È degno di nota che la volatilità dell'ossicloruro in questo solvente (p. e. 80°,5) è inferiore che nel tetraclorometane (p. e. 78,5).

Ossicloruro di fosforo in cloroformio.

$\Gamma = 36,6$ $POCl_3 = 153,5$

		Determinazioni		
		I	II	III
Frazione distillata	peso	4,1953	7,1742	4,3812
	ossicloruro in essa contenuto	0,0024	0,0081	0,0078
	solvente „ „	4,1929	7,1661	4,3734
	concentrazione (g_1) . .	0,0572	0,1130	0,1783
Soluzione bollente	concentrazione iniziale.	1,7673	2,5866	6,2765
	„ finale. .	2,0137	3,3207	7,3866
	media (g_2)	1,8905	2,9536	6,8315
$\frac{g_1}{g_2} = \alpha$		0,03	0,038	0,026
Inalzamento del punto d' ebolliz.	a concentraz. iniziale .	$0^0,410$	$0^0,560$	$1^0,372$
	„ finale. .	0 ,448	0 ,760	1 ,690
	media (Δ).	0 ,429	0 ,660	1 ,531
Molecola	osservata	161	163	163
	corretta	153	156,8	158,7

Risulta da queste esperienze che l'ossicioruro di fosforo è molto volatile in CCl_4 e lo è pochissimo in $CHCl_3$, quantunque questi due solventi abbiano costituzione paragonabile, e il loro punto d'ebollizione non differisca che di $15^0,5$.

Non avendo a mia disposizione del solfuro di carbonio e per la difficoltà di poterlo avere in questa città prima delle vacanze estive, non ne ho potuto ripetere l' esperienze, sebbene presentassero un certo interesse; difatti mentre in cloroformio (p. e. 63^0) si ottengono, come abbiamo visto, anche a molecola non cor-

retta, valori corrispondenti alla formola semplice, in solfuro di carbonio, che bolle a temperatura alquanto più bassa (47°), abbiamo ottenuto cifre molto più elevate (da 214 a 239).

Ho creduto inutile ripetere l'esperienze in etere, avendo ricavato nelle determinazioni pubblicate risultati che corrispondono alla molecola semplice.

Cloruro di tionile in cloroformio.

$\Gamma = 36,6$ $SOCl_2 = 119$

		Determinazioni		
		I	II	III
Frazione distillata	peso	4,1308	2,7328	2,4752
	$SOCl_2$ in essa contenuto	0,0359	0,0322	0,0375
	solvente „ „	4,0949	2,7006	2,4377
	concentrazione (g_1)	0,8767	1,1923	1,5383
Soluzione bollente	concentrazione iniziale	1,5725	2,2455	3,3410
	„ finale	1,6963	2,3429	3,5491
	media (g_2)	1,6344	2,2942	3,44505
$\frac{g_1}{g_2} = \alpha$		0,53	0,52	0,44
Inalzamento del punto d'ebolliz.	a concentraz. iniziale	0°,207	0°,297	0°,370
	„ finale	0 ,235	0 ,307	0 ,426
	media (Δ)	0 ,221	0 ,302	0 ,398
Molecola	osservata	271	278	316
	corretta	127	134	177

Col cloruro di tionile ho ottenuto per la " molecola osservata „ dei risultati un po' superiori a quelli pubblicati (233-240) con concentrazioni da 1,2 a 2,3 %; questa differenza io credo sia d'attribuirsi all'azione del $SOCl_2$ sui turaccioli di sughero, di cui allora

facemmo uso per l'apparecchio ebullioscopico. Anche questa cloroanidride mostra dunque tendenza a polimerizzarsi, tendenza che cresce con l'aumentare della concentrazione della soluzione.

Ossibromuro di fosforo in benzol.

$\Gamma = 26,7$ $POBr_3 = 287$

		Determinazioni	
		I	II
Frazione distillata	peso	3,4087	5,6281
	$POBr_3$ in essa contenuto	0,0005	0,0023
	solvente „ „	3,4082	3,6258
	concentrazione (g_1)	0,0146	0,0408
Soluzione bollente	concentrazione iniziale	1,9692	5,8739
	„ finale	2,5732	8,9012
	media (g_2)	2,2712	7,3875
$\frac{g_1}{g_2} = \alpha$		0,006	0,005
Inalzamento del punto d' ebolliz.	a concentraz. iniziale	0°,176	0°,502
	„ finale	0 ,226	0 ,721
	media (Δ)	0 ,201	0 ,612
Molecola	osservata	302	322
	corretta	300	320

I valori da me ottenuti per la " molecola osservata „ sono un pò inferiori a quelli già pubblicati (334 a 352) ed evidentemente per la causa menzionata dianzi. Accennano però sempre ad una condensazione che si va determinando nella molecola col crescere della concentrazione.

Solfocloruro di fosforo in benzol.

$\Gamma = 26,7$ $PSCi_3 = 169,5$

		Determinazioni	
		I	II
Frazione distillata	peso	4,5134	3,6619
	solfocloruro in essa contenuto	0,0061	0,0160
	solvente „ „	4,5073	3,6459
	concentrazione (g_1)	0,1353	0,4388
Soluzione bollente	concentrazione iniziale	1,5697	4,6856
	„ finale	2,2421	6,4449
	media (g_2)	1,9059	5,5652
$\frac{g_1}{g_2} = \alpha$		0,07	0,07
Inalzamento del punto d' ebolliz.	a concentraz. iniziale	$0^0,169$	$0^0,537$
	„ finale	0 ,233	0 ,707
	media (Δ)	0 ,201	0 ,622
Molecola	osservata	253	239
	corretta	235	222

Per decomporre completamente il solfocloruro di fosforo distillato con la benzina e dosare il cloro ho dovuto farlo bollire a ricadere con acqua per circa due ore. A causa di questa difficoltà di decomposizione ho rinunziato a ripetere le determinazioni in tetraclorometane, nel quale solvente del resto avevamo ottenuti valori non molto superiori a quelli calcolati per la molecola semplice (209). Nelle due cloroanidridi contenenti solfo, che ho studiato, ho separato questo elemento dal cloruro d'argento precipitato sciogliendo in ammoniaca e riprecipitando con acido nitrico.

Protocloruro di zolfo in tetraclorometane.

$\Gamma = 52,6$ $S_2Cl_2 = 135$

		Determinazioni	
		I	II
Frazione distillata	peso	6,6912	12,9743
	S_2Cl_2 in essa contenuto	0,0105	0,0520
	solvente „ „	6,6807	12,9223
	concentrazione (g_1)	0,1572	0,4024
Soluzione bollente	concentrazione iniziale	1,2976	2,5002
	„ finale	1,7278	5,0104
	media (g_2)	1,5127	3,7553
$\frac{g_1}{g_2} = \alpha$		0,10	0,10
Inalzamento del punto d' ebolliz.	a concentraz. iniziale	0°,422	0°,802
	„ finale	0 ,540	1 ,520
	media (Δ)	0 ,481	1 ,161
Molecola	osservata	165	170
	corretta	149	153

Protocloruro di zolfo in benzolo.

$\Gamma = 26,7$ $S_2Cl_2 = 135$

		Determinazioni	
		I	II
Frazione distillata	peso	3,0400	3,2500
	S_2Cl_2 in essa contenuto	0,0048	0,0059
	solvente „ „	3,0352	3,2441
	concentrazione (g_1)	0,1581	0,1818
Soluzione bollente	concentrazione iniziale	1,2578	2,0132
	„ finale	1,6000	2,7484
	media (g_2)	1,4289	2,3808
$\frac{g_1}{g_2} = \alpha$		0,11	0,08
Inalzamento del punto d'ebollizione	a concentraz. iniziale	0°,205	0°,302
	„ finale	0 ,258	0 ,460
	media (Δ)	0 ,232	0 ,381
Molecola	osservata	164	167
	corretta	146	154

Per la " molecola osservata „ ho ottenuto con questo solvente dei risultati un pò inferiori a quelli pubblicati nell'altra nota. Il protocloruro di zolfo sia in tetraclorometane che in benzolo mostra debole tendenza a polimerizzarsi, che aumenta anche lentamente col crescere della concentrazione.

Conclusioni.

Riassumo i risultati definitivi di tutte le ricerche descritte in questa e nelle tre note precedenti citate a principio di questo lavoro.

1. L'iodio nelle soluzioni bollenti in solfuro di carbonio, benzolo e alcool etilico mostra molecole biatomiche; invece in cloroformio e tetraclorometane assieme alle biatomiche conserva molecole tetratomiche. Il numero degli atomi che costituiscono le molecole e si rivelano ebullioscopicamente sembra non abbia alcuna influenza sulla colorazione della soluzione; difatti questa è violetta sia nel solfuro di carbonio che nel cloroformio e nel tetraclorometane.

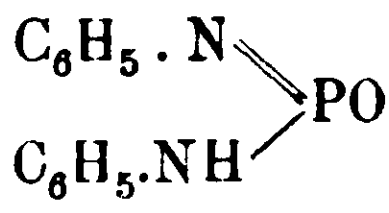
2. Una proprietà quasi analoga a quella dell' iodio mostrano alcune anidridi alogenate inorganiche: in parecchi solventi all'ebollizione tendono a polimerizzarsi: ciò avviene principalmente con l' ossicloruro di fosforo in tetraclorometane e benzolo; meno col cloruro di tionile in cloroformio, con l' ossibromuro e il solfocloruro di fosforo in benzolo; molto poco col protocloruro di zolfo in tetraclorometane e benzolo.

È degno di nota che crioscopicamente tutte queste anidridi in soluzione nel benzolo mostrano molecola semplice, anche a concentrazioni alquanto elevate. È una polimerizzazione molto labile che avviene quindi in condizioni speciali di temperatura e di soluzione.

Molecola semplice col metodo crioscopico in benzolo mostrano il cloruro di cromile e di solforile, che non si prestano per lo studio ebullioscopico.

3. Sostituendo nell' ossicloruro di fosforo gli atomi di cloro con i radicali $C_6H_5.NH-$ e $C_6H_5.O-$ non si riesce ad isolare dei derivati della forma polimerica. La fosfossibicloromonoanilide $C_6H_5.NHPOCl_2$ mostra in benzolo sia col metodo crioscopico che con l'ebullioscopico notevole tendenza a polimerizzarsi; nulla posso dire della bi- e trianilide, perchè poco solubili in questo solvente. Nell' alcool etilico col metodo ebullioscopico la prima mostra molecola semplice, ma reagisce col solvente; la seconda fornisce dei valori superiori a quelli calcolati per la molecola semplice.

Per tutti i suoi caratteri fisici (punto di fusione, solubilità, etc.) e anche chimici debbo ritenere come derivato di una forma polimerica dell'ossicloruro (forse la dimera) l' ossifosfoazobenzolanilide



descritta per la prima volta da A. Michaelis e Silberstein, e similmente il fosfonitrile di Gladstone, al quale si è attribuito finora la formola semplice NPO; ma appunto per la mancanza di un solvente non si riesce a determinare nè nell' una nè nell'altro la grandezza molecolare,

Gli eteri fenolici $C_6H_5O.POCl_2$ e $(C_6H_5O)_3PO$, i soli che si riesca ad ottenere puri, anche nel benzolo bollente al contrario delle anilidi mostrano molecola semplice.

4. Lo zolfo in tetraclorometane col metodo ebullioscopico mostra la molecola costituita da otto atomi.

5. Il pentacloruro di fosforo nel medesimo solvente e pure col metodo ebullioscopico mostra molecola semplice.

6. Il protocloruro e il tricloruro di iodio in soluzione nel tetraclorometane invece di farne inalzare il punto d' ebollizione lo abbassano, perchè si dissociano.

7. Dirò finalmente che questo lavoro ci ha permesso inoltre di modificare alcuni processi di preparazione di cloroanidridi e trovarne qualche altro [1] nuovo; ho potuto semplificare, come risulta da questa memoria, il metodo per la determinazione del peso molecolare col metodo ebullioscopico nelle sostanze volatili; e trovare altri fatti nuovi, come l'azione clorurante d' un miscuglio d'ossicloruro di fosforo e clorato potassico, l'eliminazione di HCl dalle monoanilidi $R.NH.POCl_2$ con formazione di una nuova classe di corpi; fatti quest' ultimi che non mancherò di studiare estesamente, quando i mezzi e gli aiuti necessari me lo permetteranno.

Cagliari, 4 agosto 1901, Istituto di Chimica Generale dell'Università.

---

[1] Gazz. chim. ital., 1899 (II) 833 e 855.

I. Sulla reazione di Kolbe per la forinazione degli ossiacidi aromatici in presenza di solventi indifferenti. II. Relazione tra questa reazione e il comportamento crioscopico dei fenoli in benzolo ed altri solventi esenti d'ossidrile;

di G. ODDO e E. MAMELI

I.

Abbiamo osservato che la reazione di Kolbe [1] tra sodio, fenoli e anidride carbonica, per la formazione degli ossiacidi aromatici, avviene in alcuni casi anche in presenza di solventi indifferenti; e l'uso di questi ci ha fatto constatare delle differenze notevoli di comportamento tra i diversi fenoli, le quali sfuggivano operando per azione diretta a pressione ordinaria o in tubi chiusi.

Il solvente del quale abbiamo fatto più uso nelle nostre ricerche è stato il toluene anidro, e quando la decomponibilità dell'acido non permetteva d'operare a temperatura elevata, si fece uso dell'etere anidro; mentre in altri pochi casi, per ottenere temperature superiori a quella del toluene bollente, non avendo a disposizione cimene o xilene, si ricorse a delle frazioni di petrolio purificato bollenti dentro certi limiti. Tentativi fatti con un solvente attivo — l' alcool amilico — allo scopo d' aumentare il rendimento in acido, non diedero risultato favorevole.

A ciascun fenolo, disciolto in circa 50 volte il suo peso del solvente, veniva aggiunto il sodio, tagliato in nastrini molto sottili, si portava all'ebollizione e contemporaneamente o dopo qualche tempo si faceva passare la corrente d'anidride carbonica secca. In un caso o nell' altro il sodio richiedeva molto tempo prima di consumarsi, anche impiegandone un atomo per ogni atomicità del fenolo, e rimaneva in gran parte inalterato se si usavano due atomi. Quando il sodio era interamente scomparso, o la quantità residuale non accennava a diminuire, si faceva raffreddare e la massa, che il più delle volte era densa, e in gran parte gelatinosa sospesa nel solvente, si trattava cautamente con acqua fino a consumare tutto il sodio. Separata la parte toluica dall' acquosa, la prima, dopo alcuni lavaggi con acqua, veniva asciugata con $CaCl_2$ e distillata, ricavando così una parte del

[1] Ann. Ch., **115**, 201; Journ. pr. Ch. (2), **27**, 503 e **31**, 397; Ber. deut. chem. Ges. XI, 1910 e XVI, 795.

fenolo, che non si era combinato. La soluzione acquosa alcalina veniva saturata con anidride carbonica, per ottenere il resto del fenolo rimasto inalterato, e separato questo, si acidificava per precipitare l'acido, il quale veniva raccolto, lavato su filtro e cristallizzato. Nei casi speciali, in cui il fenolo in esame era solubile in acqua, si riotteneva agitando le acque sature di CO_2 con etere.

I risultati ottenuti sono i seguenti:

Il fenolo ordinario, esperimentato in diverse condizioni di temperatura (toluene, alcool amilico, petrolio p. e. 140-160°, petrolio p. e. 180-200°), anche dopo riscaldamento prolungato di vari giorni è rimasto sempre inalterato.

Dei tre cresoli, soltanto l'orto dopo 24 ore di riscaldamento ha fornito il 5 % d'acido β cresotinico, p. f. = 163-164°; mentre il guaiacolo, nel quale, com'è noto, le due catene sostituenti OH, OCH_3 stanno pure in posizione orto, non ne diede nemmeno tracce.

Migliori risultati si ricavano quando nel nucleo benzenico insieme all'ossidrile fenolico sono legate altre due catene sostituenti; ma il rendimento varia con la natura della catena. Infatti lo xilenolo OH, CH_3, CH_3 = 1, 2, 4 ci ha fornito il 15 % d'acido α ossisililico; mentre il creosolo, nel quale OH, OCH_3, CH_3 stanno egualmente in posizione 1, 2, 4, anche dopo 30 ore di riscaldamento, dà un rendimento in acido creosolcarbonico più scarso del fenolo precedente, che non arriva al 10 %, analogamente a quanto abbiamo detto per il guaiacolo rispetto all'ortocresolo.

I rendimenti aumentano con l'allungarsi d'una delle due catene alchiliche sostituenti, ma in modo diverso secondo la posizione della catena più lunga rispetto all'ossidrile. Così dei due metilisopropilfenoli, il timolo, nel quale l'isopropile è in posizione orto rispetto all'ossidrile, fornisce circa il 50 % d'acido ortotimotico; mentre il carvacrolo, in cui è il metile in posizione orto rispetto all'ossidrile, dà soltanto il 15 % d'acido carvacrotico $CH_3 . OH . COOH . C_3H_7$ = 1.2.3.4, p. f. 135-137°.

Questo processo, fondato sull'uso dei solventi, acquista però la importanza di un metodo di preparazione veramente vantaggioso con i fenoli biciclici. Infatti dai due naftoli α e β si ottengono con grande facilità e con rendimento quasi teorico i due acidi naftolcarbonici, OH, CO_2H = α β, p. f. 185° per il primo e OH, CO_2H = β α, p. f. 156°, per il secondo. Per ottenerli puri basta

eristallizzarli per una o due volte da alcool ordinario, riscaldando però sino a temperatura non superiore a 40^0, in caso diverso si decompongono in CO_2 e nel naftolo corrispondente.

Se invece degli alchili s'introducono nella molecola dei fenoli catene sostituenti negative, come $—NO_2$, ovvero $—OH$, CO_2H, da noi finora studiate, non si forma affatto acido carbossilico. E così non ne abbiamo ottenuto nemmeno tracce impiegando, sempre in soluzione nel toluene, o- e p- nitrofenolo, dinitrofenolo $OH, NO_2, NO_2 = 1, 2, 4$, acido picrico e anche dinitronaftolo $OH, NO_2, NO_2 = \alpha, \beta, \alpha'$, per quanto si prolungasse il riscaldameuto per 24-30 ore. Similmente non si ottiene nessuna traccia d'acido, nè in soluzione nel toluene bollente, nè in soluzione nell'etere assoluto, con i tre fenoli biatomici pirocatechina, resorcina e idrochinone; e in nessuna esperienza positiva, con i fenoli monoatomici, abbiamo ottenuto acidi bicarbossilici: ciò mostra che anche $—CO_2H$ ostacola la reazione. A confermare questo fatto si fece agire sull'acido salicilico in soluzione nel toluene il sodio e l'anidride carbonica per circa 24 ore e lo abbiamo riottenuto del tutto inalterato.

Un'eccezione a questa regola delle catene sostituenti negative, che concorrerà poi molto a darci spiegazione del processo, abbiamo trovato tra i fenoli, soltanto nella floroglucina, che fornisce facilmente l'acido floroglucinmonocarbonico. Basta fare agire un atomo o più di sodio per una molecola di floroglucina, disciolta in etere anidro, fare gorgogliare simultaneamente l'anidride carbonica nell'apparecchio a ricadere per circa due ore, e trattare il prodotto della reazione nel modo già descritto, perchè si abbia un rendimento quasi teorico. Riesce però molto difficile purificare questo acido, perchè si decompone anche col riposo a temperatura ordinaria, come mostrano le seguenti analisi:

Gr. 0,2514 di sostanza appena precipitata dalla soluzione alcalina, lavata con acqua, disseccata un po' all'aria e poi per una notte nel vuoto, fornirono gr. 0,4595 di CO_2 e gr. 0,1012 di H_2O:

	trovato %	calcolato per $C_2H_5O_2 . CO_2H$
C	49,84	49,40
H	4,50	3,56

Invece gr. 0,2137 della medesima sostanza, bruciata dopo oltre tre giorni di permanenza in un essiccatore nel vuoto, fornirono gr. 0,4383 di CO_2 e gr. 0,0984 di H_2O:

	trovato %	calcolato per $C_6H_6O_3$
C	55,93	57,12
H	5,15	4,80

In grandissima parte s'era dunque decomposto in floroglucina, della quale presentò anche il punto di fusione.

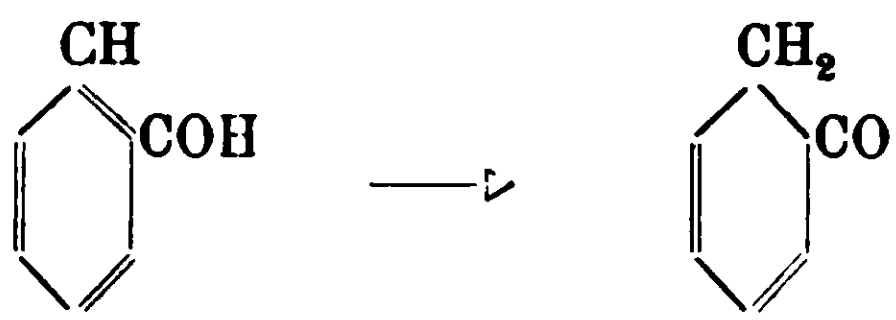
Non abbiamo eseguito ancora esperienze con fenoli contenenti radicali positivi, come NH_2.

Da questo studio comparativo risulta che quanto più facilmente i fenoli si prestano a fornire l'ossiacido corrispondente, tanto maggiore tendenza ha questo a decomporsi. Infatti l'acido salicilico è abbastanza stabile, mentre i due acidi naftolcarbonici e così pure il floroglucinmonocarbonico si decompongono molto facilmente col riscaldamento e anche a temperatura ordinaria.

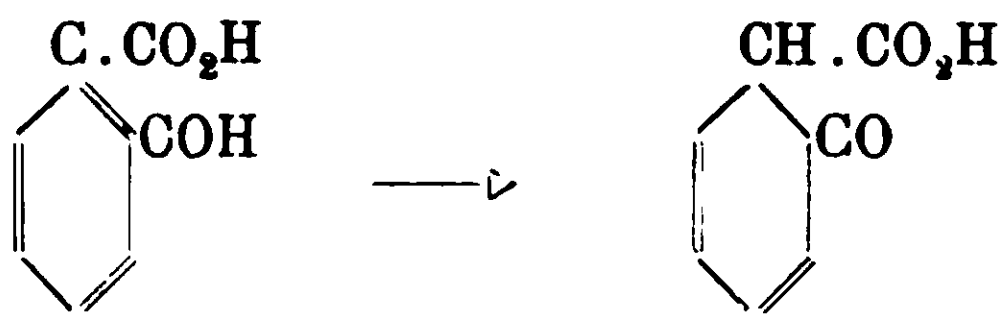
Del pari gli ossiacidi meno stabili più facilmente reagiscono con l'acido nitroso. Per gli acidi α- e β- naftolcarbonici basta agitarli a temperatura ordinaria con nitrito sodico per trasformarli negli isonitrosoortochinoni, con sviluppo di CO_2; al contrario per l'acido salicilico, a temperatura ordinaria o all'ebollizione, la reazione non avviene, e quando si riscalda in tubi chiusi a 150^0 con nitrito di amile in mezzo a molti prodotti resinosi si estrae con le soluzioni alcaline una scarsa quantità di sostanza che, riprecipitata con gli acidi, dopo ripetute cristallizzazioni dall'acqua bollente e quindi dalla ligroina, dove è pochissimo solubile, si riesce ad ottenere in piccoli aghi bianchi: dà con gli alcali la reazione gialla caratteristica degl'isonitrosochetoni, ma ha un punto di fusione molto elevato, 220^0. Riuscendo molto costosa la preparazione, le risorse di questo laboratorio non ci hanno consentito di ottenerlo in quantità sufficiente per poterlo studiare.

Per darci una spiegazione di tutti questi fatti, se richiamiamo alla nostra mente che i chetoni ciclici saturi, come la canfora e

il mentone [1], danno facilmente nelle medesime condizioni gli acidi carbonici corrispondenti e che dei fenoli poliatomici studiati soltanto la floroglucina, la quale, come è noto, può assumere la forma trichetometilenica, fornisce e con grande facilità l'acido monocarbonico, possiamo attribuire la maggiore facilità che vanno acquistando i fenoli a dare gli acidi carbossilici, col crescere del numero degli alchili sostituenti nel nucleo benzenico e della loro lunghezza e col condensarsi dei nuclei, ad una maggiore tendenza che va acquistando il loro ossidrile a diventare carbonile:



Lo stesso è da ammettersi per gli ossiacidi che si formano:



e perciò gli acidi naftolcarbonici sia rispetto al calore che all'acido nitroso hanno un comportamento identico a quello dimostrato da uno di noi per gli acidi canfocarbonico e mentonmonocarbonico [2].

II.

Mettiamo questa proprietà da noi riscontrata nell'ossidrile dei fenoli in relazione col comportamento crioscopico di questi corpi negl'idrocarburi aromatici ed altri solventiesenti d'ossidrili.

È noto per le interessanti ricerche principalmente di Paternò [3] e in seguito di Auwers [4] che mentre gli acidi, gli alcooli propriamente detti, le ossime ed altre sostanze contenenti ossidrile

(1) G. Oddo, Gazz. chim. it., 1893, I, 702: 1897, II, 97.

(2) G. Oddo, Gazz. chim. ital., 1898, I, 85; 1897, II, 108.

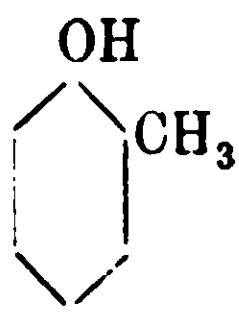
(3) Gazz. chim. ital., 1889, 640; 1894, II, 197; 1895, I, 411.

(4) Zeits. phys. Ch., **12**, 689; **15**, 58; **18**, 595, (1895); **21**, 887, (1896). Si veda inoltre Raoult, Ann. Ch. Phys., (6), **2**, 66; Beckmann, Zeits. phys. Chemie, **2**, 715.

mostrano in soluzione nella benzina, nella naftalina, nel p. xilene etc. un comportamento crioscopico anormale, e col crescere della concentrazione si determinano delle condensazioni molecolari sempre più complesse, i fenoli invece si comportano quasi normalmente, dando abbassamenti che corrispondono quasi alla molecola semplice.

Ma vi hanno delle eccezioni, che sono poche, come abbiamo potuto osservare anche noi, studiando crioscopicamente in benzol i fenoli da noi usati per la reazione di Kolbe, dei quali non si conosceva il comportamento. Si sono riscontrate principalmente col fenolo ordinario e il p. eresolo in diversi solventi: ora poichè nessuno di questi due fenoli fornisce col nostro metodo l'ossiacido e ciò rivela che l'ossidrile resta in essi inalterato (a parte la quistione delle soluzioni solide che non si può invocare per tutti i selventi) era d'aspettarsi che anche il comportamento crioscopico doveva essere quello anormale caratteristico dei veri alcooli.

Ma abbiamo constatato che questa corrispondenza non si conserva nel comportamento degli altri fenoli. Difatti l'o-cresolo ha fornito, come abbiamo detto, il 5 % d'ossiacido, e in soluzione nel benzolo, dove non era stato studiato, noi abbiamo ottenuto crioscopicamente i seguenti risultati:



= 107,25

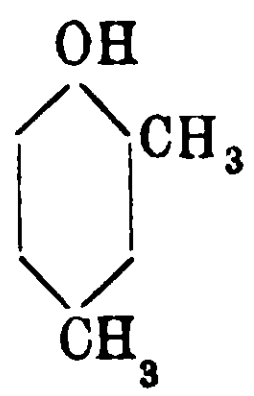
Concentrazione	Abb. punto congel.	Peso molec.	Differenza dal peso molec. teoret.
	I serie		
1,185	0°,554	104,7	— 2,55
2,451	1 ,083	110,8	+ 2,75
3,497	1 ,470	116,6	„ 9,35
4,553	1 ,880	118,7	„ 11,45
5,596	2 ,183	125,6	„ 18,35
	II serie		
0,825	0°,391	103,3	— 3,95
2,120	0 ,948	109,5	+ 1,25

Concentrazione	Abb. punto congel.	Peso molec.	Differenza dal peso molec. teoret.
3,658	1°,546	116	+ 8,75
5,058	2 ,057	120,5	„ 13,25
6,495	2 ,517	126,4	„ 19,15

ed Auwers in soluzione nella naftalina:

1,15	0°,692	115	+ 7,75
2,50	1 ,260	118	„ 10,75
3,62	2 ,068	123	„ 15,75
8,75	4 ,600	131	„ 33,75

L'as. m-xylenolo ha fornito il 15 % d'ossiacido, e crioscopicamente nella benzina ci ha dato i seguenti risultati:



= 121,2

Concentrazione	Abb. punto congel.	Peso molec.	Differenza dal peso molec. teorico
	I serie		
1,000	0°,493	107,3	—13,9
2,172	0 ,871	122,2	+ 1
3,307	1 ,268	127,8	„ 6,6
4,404	1 ,649	130,9	„ 9,7
5,545	1 ,997	136,1	„ 14,9
	II serie		
0,889	0°,388	112,3	— 8,9
2,064	0 ,842	120	„ 1,2
3,319	1 ,266	128,4	+ 7,2
4,594	1 .689	133,3	„ 12,1
5,895	2 ,059	140,3	„ 19,1

e ad Auwers in soluzione nella naftalina:

Concentrazione	Abb. ponto congel.	Peso molec.	Differenza dal peso molec. teorico
1,12	0°,630	123	+ 1,8
3,66	1 ,946	130	„ 8,8
6,41	3 ,276	135	„ 13,8
8,93	4 ,375	141	„ 19,8

Il timolo ha fornito il 50 % d'acido timotico, e il prof. Paternò vi ha osservato in benzina il seguente comportamento crioscopico:

Concentrazione	Abb. punto congel.	Peso molec.	Differenza dal peso molec. teoret.
1,2822	0°,43	158	+ 9
2,2362	0 ,755	157	„ 8
3,3795	1 ,11	161	„ 12
6,0069	1 ,89	168	„ 19
10,5183	3 ,06	182	„ 33
17,7079	4 ,725	198	„ 49

e Auwers in naftalina:

1,42	0°,669	146	— 3
2,58	1 ,195	148	„ 1
5,46	2 ,437	155	+ 6
8,54	3 ,697	159	„ 10

Il carvacrolo ci ha fornito invece il 15 % di ossiacido, ma crioscopicamente in benzolo non vi abbiamo constatato notevoli differenze dal suo isomero. Ecco difatti i risultati che abbiamo ottenuti:

Concentrazione	Abb. punto congel.	Peso molec.	Differenza dal peso molec. teoret.
	I serie		
0,822	0°,331	121,7	—27,3
2,159	0 ,773	136,9	—12,1

Concentrazione	Abb. punto congel.	Peso molec.	Differenza dal peso molec. teoret.
3,295	1°,130	142,9	+ 6,1
4,510	1 ,462	151,1	„ 2,1
5,707	1 ,783	156,8	„ 7,8
	II serie		
1,089	0°,448	119,1	—29,9
2,258	0 ,818	135,3	„ 13,7
3,483	1 ,175	145,2	„ 3,8
4,659	1 ,519	150,3	+ 1,3
5,724	1 ,782	157,4	„ 8,4

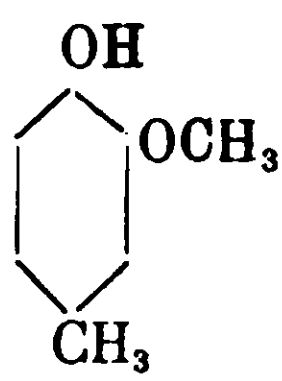
I due naftoli α e β hanno fornito rendimento quasi teorico in ossiacido, e il prof. Paternò ha ottenuto crioscopicamente in benzolo risultati quasi normali:

Concentrazione	Abb. ponto congel.	Peso molec.	Differenza dal peso molec. teorico
	α naftol = 141		
2,2024	0°,74	157	+ 16
3,4594	1 ,15	159	„ 18
	β naftol		
1,3706	0°,47	154	+ 13
2,2701	0 ,73	165	„ 24

Da questo studio parallelo risulta quindi evidente che non possiamo attribuire del tutto il comportamento crioscopico quasi normale dei fenoli al fenomeno da noi constatato della trasformazione tautomerica del gruppo —COH=CH— in —CO—CH_2— . Abbiamo visto difatti nei casi riportati che le modificazioni nel rendimento in ossiacido non sono proporzionali a quelle del comportamento crioscopico; ma una prova più decisiva dell'influenza di altri fattori su quest'ultimo fenomeno l'abbiamo ricavata con lo studio del creosolo e più specialmente del guaiacolo.

Il creosolo, pure essendo le catene sostituenti nella medesima

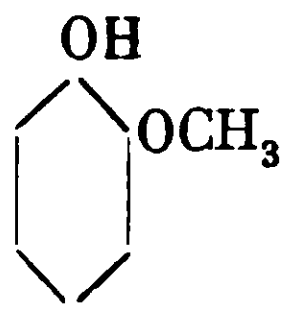
posizione dello xilenolo studiato, con la sola differenza che in posizione orto rispetto all'ossidrile contiene un OCH_3, ci ha dato un rendimento inferiore in acido carbossilico, (circa il 10 %); ma il comportamento crioscopico è stato quasi uguale, normale. Abbiamo ottenuto difatti:



= 137

Concentrazione	Abb. ponto congel.	Peso molecol.	Differenza del peso molec. teoret.
	I serie		
2,125	0°,809	128,7	— 8,3
3,492	1 ,263	135,5	„ 1,5
4,835	1 ,700	139,4	+ 2,4
6,260	2 ,118	144,8	„ 7,8
8,117	2 ,615	152,1	„ 15,1
	II serie		
1,054	0°,434	119	—18
2,183	0 ,834	128,3	„ 8,7
3,224	1 ,200	131,6	+ 5,4
4,557	1 ,611	138,6	„ 1,6

Col guaiacolo poi non abbiamo ottenuto nessuna traccia d'ossiacido, mentre abbiamo trovato il comportamento crioscopico in benzina quasi del tutto normale:



= 123,1

Concentrazione	Innalz. punto eboll.	Peso molec.	Differenza del peso moi. teoret.
	I serie		
1,356	0°,582	114,2	— 8,9
2,889	1 ,147	123,4	+ 0,3
4,371	1 ,694	126,4	„ 3,3
5,828	2 ,217	128,8	„ 5,7
7,386	2 ,705	133,8	„ 10,7
	II serie		
0,925	0°,460	98,5	—24,6
2,330	1 ,019	112,0	„ 11,1
3,759	1 ,545	119,2	„ 3,9
5,187	2 ,036	124,8	+ 1,7
6,615	2 ,518	128,7	„ 5,6

Possiamo pertanto conchiudere che vi ha una serie di cause le quali influiscono in modo quasi equipollente sul comportamento crioscopico dei fenoli: ciò risulta dalle numerose esperienze di Auwers in naftalina e da queste nostre in benzina; ma non possiamo ancora definire quale sia il meccanismo d'azione, poichè non tutte queste cause influiscono proporzionalmente sulla reazione di Kolbe in presenza di solventi e quindi sul fatto specifico da noi constatato della trasformazione tautomerica del gruppo — HC=COH — in — H_2C—CO — .

Continueremo lo studio comparativo di questi due fenomeni e, descrivendo in altro lavoro alcuni prodotti di condensazione che abbiamo ottenuto con diversi fenoli, cercheremo di mettere in evidenza quanta estensione si possa attribuire al confronto da noi istituito tra i fenoli e gli ossiacidi a cicli non saturi da una parte e dall'altra i chetoni e i chetoacidi saturi.

Cagliari, istituto di chimica generale dell'Università, agosto, 1901.

Su un fenomeno che si osserva nell'inversione della fiamma;

di E. MAMELI e M. COMELLA.

(Esperienza di scuola)

Impiegando l'apparecchio che Teclu [1] propose per dimostrare in iscuola la reversibilità della fiamma, abbiamo osservato un fenomeno che, per quanto da noi si sappia, non era stato descritto finora: se si procede cioè cautamente nel diminuire l'afflusso del gas, usando a questo scopo una buona pinza di Mohr, e si restringe l'orifizio superiore del tubo, dentro il quale avviene la combustione, per mezzo di un disco d'amianto forato, si arriva ad un punto in cui la fiamma ha abbandonato l'orifizio dell'aria, ma non ha ancora occupato quello del gas e resta tra i due tubi come un piano di divisione verticale, tangente alle sezioni circolari degli orifizi. In questa fiamma piana con un'osservazione grossolana si distinguono un margine esterno azzurrognolo e una zona mediana più luminosa; però, se si osserva più attentamente, si vede che la luminosità di questa zona non è uguale nelle due superficie della fiamma e si può constatare che questa risulta dal combaciamento di due fiamme piane diverse: una bleuastra e più larga rispondente all'orifizio dell'aria, l'altra più stretta e più luminosa corrispondente all'orifizio del gas. Queste due fiamme talvolta si dividono all'apice e si possono distinguere nettamente.

Abbiamo quindi in una fiamma, che potrebbe credersi unica, il compimento simultaneo delle due combustioni, cioè del gas nell'aria e dell'aria nel gas.

Cagliari, istituto di chimica generale dell'Università.

---

[1] Journ. pr. Chem. (2), 60, 396. Si può semplificare l'apparecchio cingendo l'orifizio superiore del tubo, invece che con un anello di Steatite o di schiuma di mare, con un cerchio di cartone d'amianto.

Azione del jodio sull' idrochinone in soluzione piridica;

nota di G. ORTOLEVA e G. DI STEFANO.

(*Giunta il 23 giugno 1901*).

In continuazione delle ricerche intraprese da uno di noi intorno all'azione del jodio sopra alcune sostanze organiche in soluzione piridica [1], abbiamo studiato il comportamento dell' idrochinone rispetto a questo nuovo processo di jodurazione.

Aggiungendo jodio alla soluzione piridica di idrochinone, diluita con poco alcool ed in precedenza leggermente riscaldata, si ha reazione energica, e si ottiene come prodotto finale una sostanza gialla cristallina che fonde a 252-254°.

Questo composto è stabile all'aria ed alla luce; è solubile nell'acqua e nell'alcool a caldo, insolubile nell'etere.

Si discioglie negli idrati alcalini dando una soluzione di colore rosso intenso, dalla quale, solamente concentrando molto, si elimina piridina. Dalle soluzioni di nitrato di argento e di acetato di piombo precipita i rispettivi joduri.

I caratteri di questa sostanza ci fecero subito ritenere che si trattasse di un nuovo prodotto di addizione del chinone, tanto più che i dati analitici erano corrispondenti alla composizione di un corpo risultante dall' unione di una molecola di chinone eoa un'altra di jodidrato di piridina. Ed invero non ci siamo ingannati, giacchè non fu difficile ricavare detto composto direttamente dal chinone. Infatti evaporando a cristallizzazione il miscuglio delle soluzioni acquose dei due corpi, oppure aggiungendo acido jodidrico alla soluzione piridica di chinone, si ottiene una sostanza gialla, che possiede il punto di fusione e tutti i caratteri del composto ottenuto dall'idrochinone.

Pertanto la sua formazione si spiega ammettendo, che per azione ossidante del jodio sull'idrochinone si ottengano anzitutto chinone ed acido jodidrico: questo trovandosi in presenza della piridina forma il jodidrato, che quindi si unisce al chinone.

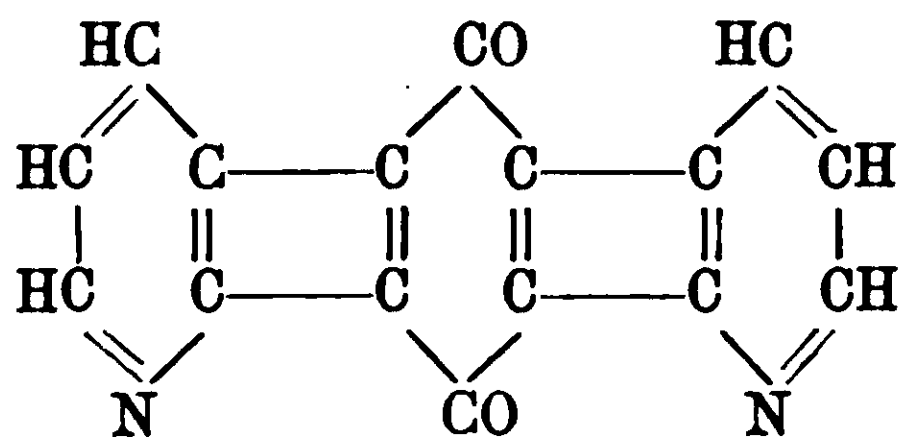
[1] G. Ortoleva, Gazz. Chim. Ital., vol. XXIX, I, 503 e vol. XXX, I, 509.

Questo modo di vedere trova un'analogia nell'esperienze di *Wöhler* (1) e di *Peratoner* e *Genco* (2), dai quali è stata dimostrata l'azione ossidante dell'alogeno (cloro o cloruro di solforile) sull'idrochinone; ed in quelle di *Metzeler* (3), che facendo agire l'acido jodico sull'idrochinone ne ebbe chinone e jodio libero.

Sostituendo al jodidrico l'acido cloridrico od il bromidrico si ottennero composti analoghi a quello precedentemente preparato, e che perciò debbono riguardarsi come prodotti di addizione del chinone col cloridrato e col bromidrato di piridina.

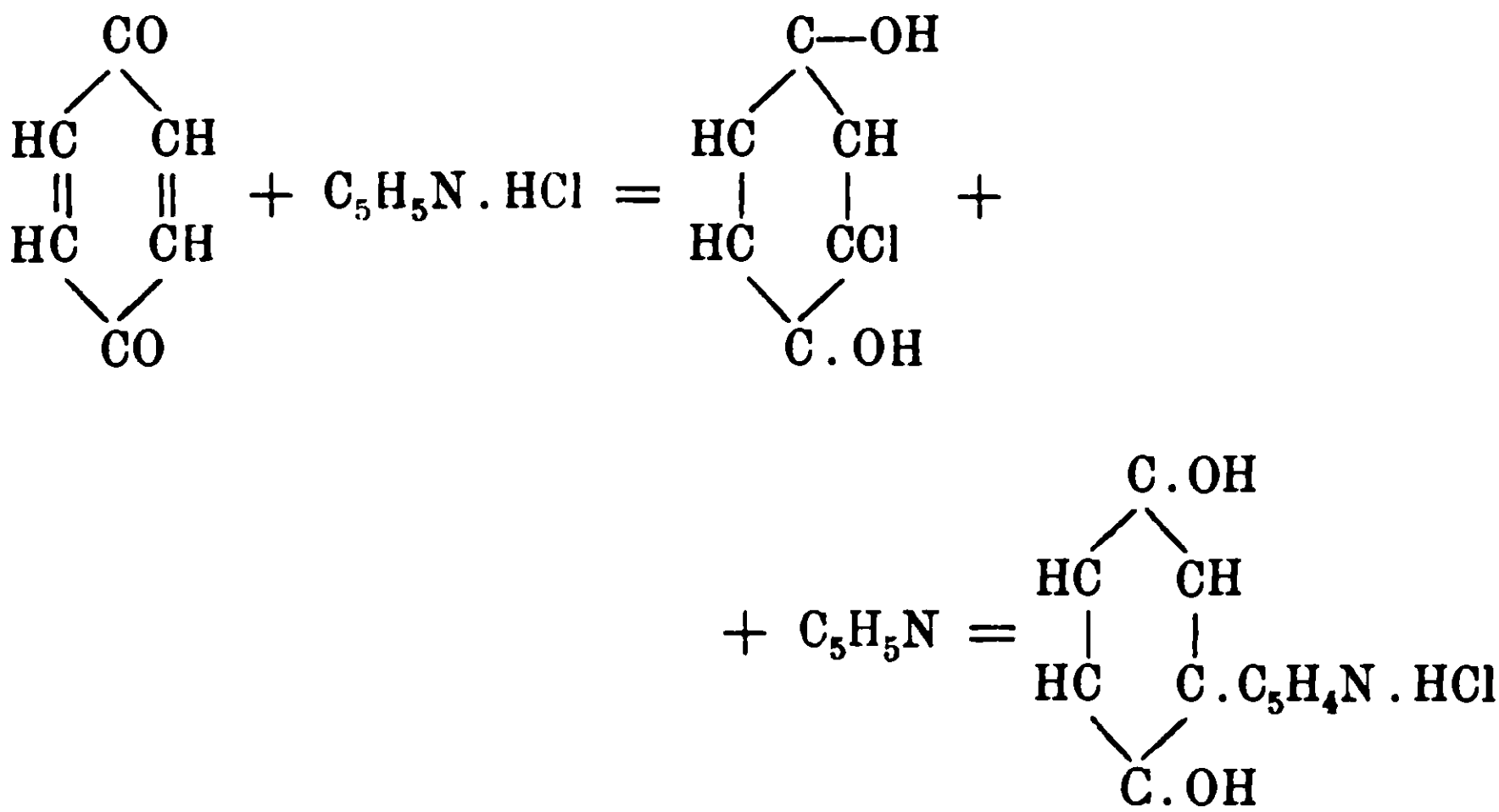
I prodotti da noi ottenuti non erano ancor noti; e a nostro avviso non sono privi d'interesse anche per le considerazioni che si possono fare sulla loro struttura.

In primo luogo tenendo conto delle esperienze di *Imbert* (4) si potrebbe essere indotti a pensare che le nostre reazioni fossero andate in modo simile. *Imbert* infatti facendo agire due molecole di piridina sopra una molecola di cloranile, ottenne una sostanza, alla quale attribuisce la seguente formula di costituzione

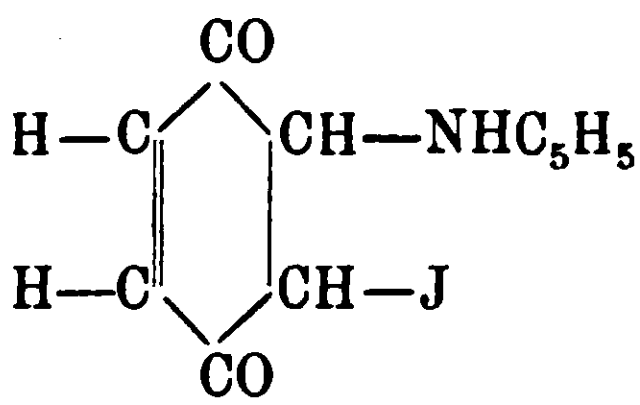


Così nel caso presente si potrebbe supporre che anzitutto l'idracido si addizioni al chinone dando luogo ad un derivato monoalogenato dell'idrochinone; questo poi reagendo con la piridina fornirebbe il sale di un piridinidrochinone:

(1) Annalen, 51, 152.
(2) Gazz. Chim. Ital., XXIV, II, 875.
(3) Berichte, 21, (2), 2554.
(4) Bulletin de la Société chimique, 3a série XIX, 1008.



Però a chiarire questo punto noi abbiamo fatto reagire la piridina direttamente sul cloroidrochinone, constatando che non si forma traccia del composto fusibile a 223-225°; cosicchè dovrà scartarsi questa prima interpretazione della reazione. Dato poi il fatto importante che il chinone addiziona *una sola* molecola di sale piridico, si può supporre che l'addizione sia avvenuta o agli atomi di carbonio uniti da legame etilenico, o ad uno dei carbonili. La prima supposizione però, che condurrebbe al seguente schema:



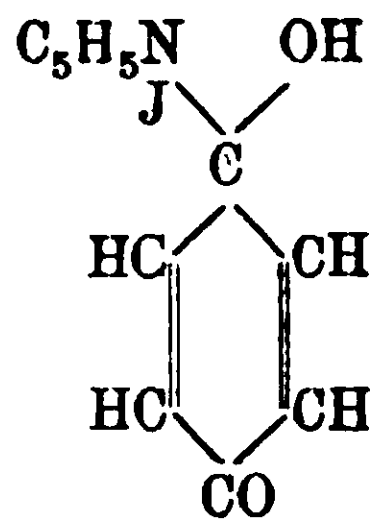
deve subito abbandonarsi, giacchè i composti di addizione dei chinoni, formatisi per rottura di legame etilenico, ad es. $C_6H_4O_2—Cl_2$, $C_6H_4O.NOH.Br_2$ [1], sono incolori o pochissimo colorati, insolubili nei solventi tranne nel cloroformio, e decomponibili dall'alcool all'ebollizione rifornendo veri composti chinonici. In questi casi poi l'addizione avviene successivamente anche nel secondo doppio legame.

Invece i composti da noi ottenuti sono fortemente colorati in giallo, insolubili nel cloroformio, ma solubili in acqua ed alcool,

[1] Clark, Americ. Journ., 14, 556; Bridge, Annalen, 277,84.

anzi sono stabili all'ebollizione prolungata dell'alcool; essi inoltre non si uniscono ad altra molecola di sale piridico, come si ebbe a rilevare da diversi saggi fatti in proposito.

L'altra ipotesi, che il sale di piridina si sia addizionato ad un solo carbonile del chinone, sarebbe espressa dalla seguente formola:

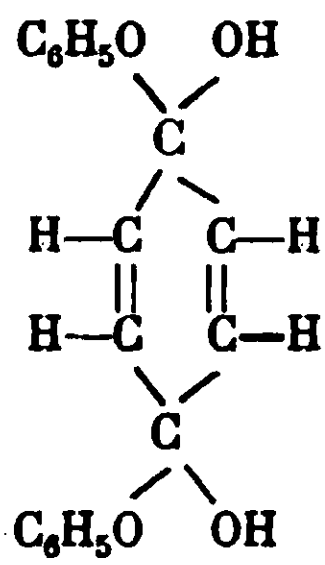


(1)

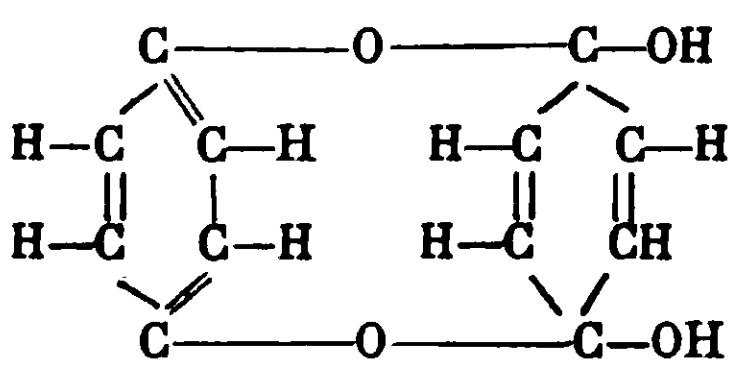
la quale, contenendo un ossidrile troverebbe un certo appoggio nel fatto, che il composto da noi ottenuto, per azione dell'anidride acetica, fornisce un monoacetilderivato. Però ad un attento esame devesi rigettare. E prima di tutto un composto avente la struttura sopraindicata dovrebbe permettere l'addizione di un'altra molecola di sale piridico nel secondo carbonile, e reagire con l'idrossilammina per dare una chinonossima. Per azione degli alcali poi dovrebbe eliminare piridina a freddo e rigenerare facilmente il chinone. Ma il nostro composto non presenta alcuno di questi caratteri, invece resta inalterato all'azione di idrossilammina e di eccesso di sale piridico, e non elimina piridina se non dopo prolungato riscaldamento, quando cioè, per distruzione completa della molecola, non è più possibile riottenere il chinone.

L'interpretazione più semplice ci sembra quella di ammettere,

(1) Questo tipo di composti finora non si conosce, perchè quando il chinone addiziona nei carbonili, tutti e due reagiscono ottenendosi derivati del chinidrone, ad es.

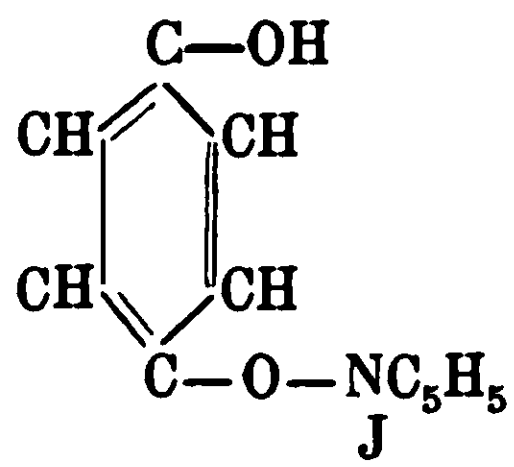


fenochinone



chinidrone

che fra chinone e sale piridico avvenga una reazione in cui il sale piridico impegni ambidue i carbonili in modo da generare un derivato idrochinonico che contenga un solo ossidrile:



Quest'ultima formola spiega a sufficienza tutti i fatti osservati: la formazione del derivato monoacetilico e del sale potassico rosso in soluzione, dalla quale l'acido solforoso riprecipita il composto inalterato, la indifferenza del composto all'azione dell'idrossilammina e a quella di eccesso del sale piridico. Viene così chiarito pure il comportamento della sostanza con l'idrato potassico. A freddo la eliminazione di piridina non può avvenire, dapoichè il prodotto è da considerarsi non già come sale di piridina, ma come sale di una base ammonica, probabilmente molto energica, che quindi dà sali stabili. Si comprende poi, che distrutta tutta la molecola da idrato potassico concentrato e caldo, possa infine ottenersi piridina.

La nostra speranza di passare dal composto alogenato ad un composto ossidrilico per azione di ossido di argento umido non si è avverata. L'ossido trasforma il prodotto in resina nera da cui nulla si può ricavare.

Un altro fatto osservato è quello che il composto ottenuto da jodidrato di piridina e chinone, fusibile a 254°, è dall'acido cloridrico quantitativamente trasformato nel corrispondente composto clorurato; ciò, sia che si adoperi direttamente acido cloridrico all'ebollizione, sia che si disciolga il prodotto jodurato dapprima in idrato potassico e si precipiti poi con acido cloridrico. Ciò non costituisce un fatto nuovo, perchè data la stabilità del sale di piridonio, la sostituzione del J legato all'azoto, per opera del cloro, è dovuta soltanto all'affinità relativa dell'alogeno per la base.

Prodotto di addizione del chinane col jodidrato di piridina:

$C_6H_4O_2.C_5H_5N—HI.$

Si disciolgono gr. 4 di idrochinone in altrettanti grammi di piridina diluita con cc. 10 di alcool distillato, si aggiungono gr. 4 di jodio polverizzato, si agita fino a che questo corpo passa tutto in soluzione e si lascia in riposo.

Dopo circa un'ora dal liquido di color bruno si separa una sostanza gialla cristallina, che si raccoglie su filtro si lava con alcool e si fa asciuttare sopra carta.

A questa sostanza si perviene più rapidamente aggiungendo il jodio alla soluzione alcoolico-piridica alquanto calda. Così operando, il liquido entra in rapida ebollizione; ma subito dopo, col raffreddamento si rapprende in una massa gialla cristallina, che si stempera con poco alcool e si tratta come sopra.

Da gr. 4 di idrochinone si ottengono gr. 4 di composto. Si purifica cristallizzandolo dall' acqua, dalla quale si separa in grossi e lunghi aghi, che riscaldati anneriscono a 240° e fondono a 254°. La sostanza così cristallizzata contiene acqua di cristallizzazione che perde a 100°, oppure soggiornando nel vuoto sopra acido solforico concentrato.

All'analisi:

I. gr. 0,2540 di sostanza disseccata a 100° fino a peso costante diedero gr. 0,0832 di acqua e gr. 0,3951 di anidride carbonica.

II. gr. 0,4435 di sostanza disseccata come sopra diedero cc. 15 di azoto misurati alla temperatura di 12° ed alla pressione di mm. 744.

III. gr. 0,5956 di sostanza disseccata come sopra diedero gr. 0,4509 di joduro di argento.

Su cento parti:

	I.	II.	III.
C	41,24	—	—
H	3,64	—	—
N	—	3,96	—
I	—	—	40,83

Questi dati analitici conducono alla formola $C_{11}H_{10}O_2NI$ di un prodotto di addizione del chinone col jodidrato di piridina, per cui si calcola su cento parti:

C	41,95
H	3,22
O	10,22
N	4,45
I	40,36
	100,00

È questo un corpo insolubile in etere, etere acetico e cloroformio, solubile nell'alcool e nell'acqua a caldo: da questa soluzione il nitrato di argento precipita quantitativamente il jodio.

Nella potassa alcoolica si discioglie colorando il liquido in violetto; nella soluzione acquosa degli idrati e carbonati alcalini si discioglie dando invece una soluzione di color rosso intenso, che, per acidificazione con acido solforoso, fornisce il composto inalterato, e, col riscaldamento, diventa a poco a poco bruna ed elimina piridina: estraendo con etere questo liquido bruno acidificato anche con acidi deboli, non si ricava nulla.

Allo stesso composto si perviene evaporando a cristallizzazione la soluzione acquosa di chinone e di jodidrato di piridina in piccolo eccesso, oppure aggiungendo acido jodidrico concentrato alla soluzione piridica di chinone. In quest'ultimo caso si ha reazione energica con forte innalzamento di temperatura: col raffreddamento quindi si ottiene una massa gialla cristallina, che si stende su lastra porosa, si fa asciuttare, e si purifica cristallizzandola dall'acqua, dalla quale si separa in aghi di colore giallo bruno. Fonde a 252-254°.

All'analisi:

Gr. 0,3830 di sostanza disseccata a 100° fino a peso costante diedero gr. 0,2868 di joduro di argento.

In cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{11}H_{10}O_2NI$
I	40,46	40,31

La sostanza così ottenuta possiede tutti i caratteri dell' altra precedentemente descritta, e questa perciò deve considerarsi come il prodotto di addizione del chinone con una molecola di jodidrato di piridina.

Derivato acetilico: $C_{11}H_9O_2NI-COCH_3 + H_2O$.

Gr. 2 del composto ottenuto dall'idrochinone si disseccano a 100° fino a peso costante, e si fanno bollire con 10 gr. di anidride acetica fino a soluzione completa. Il liquido rosso si versa in bicchiere e si agita con bacchetta di vetro fino a che si rapprende in una massa cristallina giallognola, che si raccoglie su filtro alla pompa, si spreme fra carta, e si fa asciuttare nel vuoto sopra acido solforico.

La sostanza così ottenuta si purifica cristallizzandola dall'acqua, dalla quale si separa in grossi cristalli tabulari, giallognoli, fusibili a 165-168°; contengono una molecola di acqua di cristallizzazione, che perdono a 100°. Si può anche purificare cristallizzandola dal cloroformio, dal quale si ottiene in lunghi aghi piatti appena colorati in giallo, che fondono pure a 165-168°.

All'analisi:

I. gr. 0,2392 di sostanza asciutta all' aria diedero gr. 0,1498 di joduro di argento.

E per 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{11}H_9O_2NI-COCH_3+H_2O$
J e :	33,83	33,85

II. gr. 0,3432 di sostanza disseccata a 110° fino a peso costante diedero gr. 0,2265 di joduro di argento.

III. gr. 0,2786 di sostanza disseccata a 100° fino a peso costante diedero gr. 0,1830 di joduro di argento.

	trovato		calcolato per $C_{11}H_9O_2NI-COCH_3$
	II.	III.	
I :	35,65	35,48	35,85

Il prodotto della determinazione II era stato cristallizzato dall'acqua: quello della determinazione III dal cloroformio.

È un corpo solubile nell' acido acetico, nell' acqua e nel cloroformio a caldo: le soluzioni ottenute, tranne quella acquosa eh' è quasi incolora, sono fortemente colorate in giallo. Negli idrati alcalini si discioglie con colorazione rossa; nel carbonato sodico si discioglie dando una soluzione, che si conserva incolore per pochi istanti e quindi si colora pure in rosso. Con nitrato di argento precipita il joduro di questo metallo.

Prodotto di addizione del chinone col cloridrato di piridina:

$$C_6H_4O_2.C_5H_5N—HCl.$$

Questo composto si prepara aggiungendo acido cloridrico concentrato alla soluzione piridica di chinone. La reazione è energica quanto quella con l'acido jodidrico, e si ottiene una sostanza gialla, che si purifica cristallizzandola dall' acqua, dalla quale si separa in aghi sottili, che fondono a 223-225°.

All'analisi:

Gr. 0,3129 di sostanza disseccata a 100° fino a peso costante diedero gr. 0,2030 di cloruro di argento.

E per 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{11}H_{10}O_2NCl$
Cl:	16,05	15,88

È un composto solubile nell'acqua e nell'alcool a caldo, insolubile in etere ed in cloroformio.

Si discioglie negli idrati alcalini dando una soluzione rosso intensa.

A questo stesso composto si giunge anche facendo bollire con acido cloridrico concentrato il prodotto di addizione con il jodidrato di piridina precedentemente descritto, oppure aggiungendo acido cloridrico alla soluzione di questo ultimo composto nell'idrato potassico.

Prodotto di addizione del chinone col bromidrato di piridina:

$$C_6H_4O_2.C_5H_5N—HBr.$$

Si prepara operando in modo analogo come si è visto per il

prodotto di addizione col cloridrato di piridina, e si ottiene in aghi giallo bruni che fondono a 230°.

All'analisi:

Gr. 0,4454 di sostanza disseccata a 100° fino a peso costante diedero gr. 0,3063 di bromuro di argento.

Su 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{11}H_{10}O_2NBr$
Br:	29,26	29,85

Possiede proprietà perfettamente analoghe a quelle già descritte per i prodotti di addizione col cloridrato e jodidrato di piridina.

Girgenti. R. Istituto Tecnico, Febbraio 1901.

Sulle cause che determinano la colorazione bruna del solfuro ammonico, in presenza di un sale di nichel; nota di U. ANTONY e G. MAGRI.

(*Giunta il 29 giugno 1901*).

Quando in una soluzione debolmente acida, neutra od ammoniacale di un sale di nichel si versa del polisolfuro ammonico, questo assume una colorazione bruna che persiste anche dopo filtrazione. Varie sono le ipotesi emesse per spiegare tale colorazione: così De Koninck e Lecrenier ritengono sia dovuta alla solubilità del solfuro di nichel nel solfuro ammonico, solubilità " *qui parait dûe à la formation de sulfonichelate, correspondant à un sulfure de nichel plus sulfurè que le solfure nicheleux. La présence d'ammoniaque libre n'est pas nécessarie pour produire ce phénomene* " (1). Infatti secondo Lecrenier (2) il solfidrato ammonico puro, scevro di ammoniaca ma saturato con solfo, scioglie completamente il solfuro di nichel, il che verosimilmente dipende dalla formazione di

(1) Roninck, Traité de chimie analytique, pag. 423.

(2) Chem. Zeitung. 1889, n. 27 e 28.

un solfuro di nichel più elevato. Se però il solfuro ammonico è incoloro, privo cioè di solfo, il solfuro di nichel precipita. Vi è una eccezione, sempre secondo Lecrenier: se la soluzione del sale di nichel è diluitissima e il solfuro ammonico esente da solfo, può aversi pure colorazione bruna " *cela parait dû, dans ce cas, à ce que le solfure nicheleux reste à l'ètat colloidal; aussì l'addition de chlorure ammonique, ou méme de carbonate ammonique determine-t-elle la formation du précipité* " (1) Villiers (2) osserva che se si mette il solfuro di nichel già formato, in presenza di solfuro ammonico, ha luogo una *soluzione parziale* resa manifesta dalla colorazione del liquido dopo filtrazione. Alla sua volta Cheneau (3) ha riconosciuto che il polisolfuro sodico saturo di solfo dà con cloruro di nichel un precipitato nero di composizione $NiS^{4,4}$ solubilissimo nel monosolfuro sodico, pochissimo nel polisolfuro. Treadwel (4) ammette, per spiegare tale colorazione bruna, la formazione di un solfuro di nichelammonio al quale attribuisce la formola $Ni(NH^3)^6S$.

Uno studio da noi iniziato al proposito ci ha condotto a resultati assai diversi da quelli ora ricordati e quindi crediamo opportuno farli conoscere.

Per l'analisi delle combinazioni solforate del nichel ottenute nelle varie condizioni che verremo esponendo, ci siamo valsi dei metodi già da uno di noi proposti e adottati per altri solfuri e cioè: filtrazione e lavaggio della combinazione solforata in atmosfera di gas inerte; essiccazione a 80^0 in atmosfera pure di gas inerte; trattamento con solfuro di carbonio per separare lo solfo non combinato ed infine ossidazione del solfuro con acido nitrico in tubo chiuso a fusione. Il nichel veniva poi precipitato ad idrato e pesato quale ossido; l'acido solforico precipitato e pesato quale solfato baritico e da questo dedotto lo solfo combinato al nichel.

Prima d'ogni altra cosa abbiamo voluto riconoscere la composizione del precipitato che si ottiene per azione di solfuro ammonico, anche carico di solfo, in condizioni però da non permettere una ulteriore azione del solfuro sul composto precipitatosi. Allo

(1) Konink, loc. cit.
(2) Comptes. rendûs 1894, II, 1463.
(3) Comptes. rendûs 1896, II, 1068.
(4) Lehrb. d. analyt. Chemie, 112.

scopo, preparata una soluzione ammoniacale di un sale di nichel (acetato) vi versammo soluzione d'idrogeno solforato in quantità, però, da non precipitare completamente il nichel a solfuro: in altra porzione versammo invece, sempre in quantità insufficiente alla totale precipitazione, del polisolfuro ammonico carico di solfo. I precipitati ottenuti, raccolti nel modo dianzi detto, si rivelarono all'analisi costituiti da solfuro nicheloso NiS. Confermammo così, ciò che del resto era già noto, che nell'atto della precipitazione di un sale di nichel con solfuro o polisolfuro ammonico, in quantità insufficiente alla totale separazione del nichel si compiono sempre reazioni conducenti a solfuro nicheloso e cioè:

$$NiCl_2 + (NH^4)^2S = NiS + 2NH^4Cl$$

$$NiCl^2 + (NH^4)^2S^n = NiS + 2NH^4Cl + S^{n-1}$$

solfo libero che si deposita insieme al solfuro nicheloso.

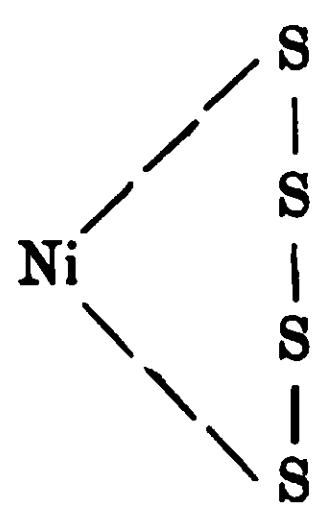
Quando ad una soluzione ammoniacale di un sale nicheloso si aggiunge, invece, polisolfuro ammonico in eccesso, si formano solfuri diversi intermedi ad un massimo e un minimo di solforazione; oppure anche una mescolanza di due solfuri: quindi, all'analisi, il rapporto fra Ni e S, resulta variabile volta per volta. Infatti un eccesso di polisolfuro ammonico carico di solfo dà, con un sale di nichel una intensa colorazione nera non disgiunta, però, da precipitato. Il solfuro insolubile che si forma ha composizione variabilissima, ma il liquido colorato risulta sempre contenere un solfuro il quale, come vedremo, ha la costante composizione NiS^4.

Se il solfuro insolubile che si forma in queste condizioni viene posto in acqua e riscaldato all'ebullizione per lungo tempo in presenza di aria lentamente in parte si ossida e passa a solfato. Dopo una settimana, nel liquido abbiamo trovato nichel e Solfo (acido solforico) in rapporti variabilissimi; al contrario il residuo che rimane inattaccato resulta sempre di composizione costante $= NiS^2$; non escludendo, però, che ancor esso non possa lentamente ossidarsi. Ecco perchè il solfuro insolubile che si forma nelle anzidette condizioni, resulta di composizione così variabile: e si capisce facilmente che debba accadere così, ove si pensi che nell'atto della precipitazione, parte del solfuro NiS che dapprima si forma, potrà annettersi solfo a dare NiS^4 e anche NiS^3 i quali mesco-

lati in varia proporzione daranno necessariamente rapporti diversi fra le quantità di nichel e di solfo.

Abbiamo detto che la colorazione nera del liquido è dovuta sempre ad un solfuro NiS^4. La separazione di questo solfuro ci riesce un poco difficile per la facile sua ossidalità all'aria se umido. Noi non volemmo precipitarlo dalla sua soluzione con cloruro o acetato ammonico, cloruro sodico ecc.; per essere ben sicuri che nessuna azione secondaria venisse in qualche modo ad alterarne la composizione. Preferimmo evaporare nel vuoto il liquido colorato intensamente in bruno e filtrato, ossoggettando poi il residuo a tutti i trattamenti già ricordati. Durante l'aspirazione dapprima si elimina dal liquido idrogeno solforato ed ammoniaca e solo quando il solfuro ammonico è totalmente scomposto si deposita una polvere nera che, apparentemente almeno, si conserva inalterata fino a completa secchezza. — Al trattamento con solfuro di carbonio detto residuo cedette notevole quantità di solfo libero: all'analisi si rivelò costantemente della composizione NiS^4.

Tale solfuro potrebbe considerarsi come composto del nichel octovaiente e sarebbe così il primo tetrasolfuro del tipo $\overset{VIII}{M}S^4$ conosciuto: ma, per ora almeno, riteniamo sia meglio considerarlo come un vero e proprio polisolfuro:



e pel suo modo di formazione ($NiS + S^3$ disciolto nel polisolfuro ammonico) e pel suo comportamento.

Questo solfuro è poco attaccato dall'acido cloroidrico diluito, un poco più dal concentrato con l'acido nitrico reagisce vivamente con liberazione di solfo. Scaldato in atmosfera di anidride carbonica già a 300° perde solfo e si riduce a solfuro nicheloso. Scaldato a lungo nell'acqua in presenza di aria esso pure si ossida lentamente a dare solfato di nichel e acido solforico. Con soluzione di

idrogeno solforato non si altera in nessun modo. Con soluzione di solfuro e polisolfuro ammonico si scioglie a dare un liquido bruno.

Caratteristico poi è il suo comportamento con soluzione di ammoniaca, con la quale lentamente reagisce a dare un liquido ceruleo, in soluzione però non passa in nessun modo solfo. Dopo un tempo conveniente tutto il nichel è passato in soluzione e rimane indietro solfo estremamente diviso. — In presenza di ammoniaca in soluzione si comporta quindi come già Prirrotzuick osservò pel nichel allo stato libero.

Come abbiamo già detto, Cheneau analizzando il solfuro ottenuto per azione di polisolfuro sodico sul cloruro di nichel, fu condotto ad assegnargli la composizione $NiS^{4,4}$. Noi spieghiamo il maggior quantitativo in solfo da esso ottenuto dipendentemente dal processo tenuto per separare lo solfo libero dal precipitato in esame. A tale scopo, infatti, Cheneau poneva il precipitato in digestione per diversi giorni (una settimana) in una soluzione di monosolfuro sodico; dal precipitato così trattato non toglieva il solfuro sodico, ma dosava il solfo totale, poi determinava il sodio e da questo calcolava il solfo combinatovi a dare monosolfuro sodico, solfo che detraeva dalla totalità già pesata. Ora è ovvio che se il monosolfuro doveva togliere lo solfo libero, si era a condizioni di passare a polisolfuro e questo, non il monosolfuro, rimaneva a bagnare il precipitato: di qui l'aumento in solfo relativamente al solfuro da noi ottenuto il quale, pel trattamento con solfuro di carbonio in estrattore Soschlet, riusciva del tutto scevro da solfo.

Riconosciuta l'esistenza del solfuro NiS^4 nel liquido bruno filtrato cade evidentemente la supposizione di Treadwell che tale colorazione bruna sia dovuta a un solfuro di nichel-ammonio $Ni(NH^3)^6S$. In quanto alla supposizione di Koninck e Lecrenier che tal fenomeno sia dovuto alla formazione di un solfonichelato ammonico, ci pare poco attendibile dal momento che pel suo ottenimento non è necessaria la presenza di ammoniaca: inoltre è caratteristico il fatto già notato che ponendo questo solfuro NiS^4 in contatto di ammoniaca, il solfonichelato ammonico non si forma sebbene sieno in presenza tutti gli elementi necessari, ma invece si elimina solfo e il solfo nichel passa in soluzione. D'altra parte, poichè esso solfuro non si altera minimamente se posto in

contatto d'idrogeno solforato e nemmeno si scioglie nella sua soluzione, non possiamo ammettere che nel noto liquido bruno esso rimanga disciolto allo stato di solfidrato.

È solamente nel solfuro ammonico, e nel polisolfuro che il solfuro NiS^4 si discioglie a dare la colorazione bruna e per spiegare tale soluzione non possiamo ammettere una ulteriore solforazione dal momento che scomposto, per evaporazione nel vuoto alla temperatura ordinaria, il solvente, esso riprecipita inalterato, misto allo solfo disciolto nel solfuro ammonico.

Allo scopo di indagare ulteriormente tal fatto ricorremmo alle seguenti esperienze.

Ponemmo del liquido nero, filtrato in un palloncino che chiudemmo a fusione di vetro e lasciammo in riposo. Dopo qualche giorno il liquido, che era limpidissimo, cominciò ad intorbidarsi; dopo tre mesi si ebbe deposizione completa a formare sulle pareti di vetro uno specchio nero, mentre il solfuro ammonico rimase inalterato e colorato in giallo chiaro. Potevasi, quindi pensare ad una sospensione di una sostanza fine così, da attraversare i filtri ordinari, ma l'assoluta trasparenza del liquido bruno si opponeva a questa supposizione. Seguendo allora il concetto di Koninck e Lecrenier (per quanto essi fossero in condizioni ben diverse dalle nostre, valendosi di solfuro ammonico esente da solfo e di soluzione diluitissima del sale di nichel), e cioè che potesse trattarsi di uno stato colloidale assunto dal solfuro NiS^4, istituimmo delle dialisi con membrane vegetali e animali; il solfuro passava facilmente nell'acqua sottostante, ciò che indicava che il solfuro disciolto nel liquido non era allo stato colloidale. Ma l'essersi depositato questo solfuro spontaneamente nel palloncino chiuso alla lampada, ove non potevasi ammettere azione alcuna dovuta ad agenti esterni, non ci autorizzava ad accettare senz'altro la conclusione dianzi detta e rivolgemmo la nostra attenzione sopra altri mezzi di dialisi e di filtrazione.

Prendemmo alcuni vasi porosi da pila, da' quali però non possiamo indicare la provenienza, mancando essi di qualsiasi fabbrica: questi vasi sono un poco più grossolani di quelli del Ginori. Alla bocca di essi saldammo tubi di vetro a pareti robuste (delle comuni *allunghe*) e versatovi il liquido bruno, cominciammo diverse serie di esperienze, assoggettandoli a varie pressioni e mantenendoli, al solito, in ambienti di gas inerte.

Osservammo che alla pressione ordinaria dal vaso poroso non sgorgava che solfuro ammonico carico di solfo, presso a poco tale quale quello usato per l'ottenimento del liquido nero. In un vaso poroso nuovo e ben pulito non può ammettersi alcuna reazione secondaria e nemmeno che siasi formata una membrana semipermeabile con qualche materiale del filtro, perchè in tal caso non sarebbe dovuto passare nemmeno lo solfo disciolto nel solfuro ammonico: il passaggio del solfo e il permanere del solfuro di nichel nel vaso poroso, porta per diretta conseguenza che il solfuro NiS^4 non è in soluzione pura e propria. Però la causa che influisce su tale fenomeno è il diametro de' canaletti del vaso poroso; infatti se prendiamo dei vasi del Ginori che sono un po' meno compatti, da essi il liquido nero sgorga tale e quale come da un filtro di carta, tranne con maggiore lentezza, s'intende. Lo stesso avviene anche con le candele Chamberland, le quali anzi presentano copiosi punti di minor compattezza delle vere e proprie cavità.

Tutto questo alla pressione ordinaria: ad altre pressioni il solfuro ammonico passa più o meno colorato in bruno, e con una pressione di 80 cent. di mercurio, nessun vaso poroso, si può dire si oppone al passaggio del solfuro di nichel.

Allo scopo di procurarci dei recipienti di cui potessimo dare qualche indicazione, provvedemmo de' vasi non verniciati formati principalmente con terra d'Olanda, quali fabbrica la Ditta G. Malloggi di qui. Questi si lasciano attraversare solamente dal solfuro ammonico carico di solfo; ma con questo mezzo non ci fu possibile di raccogliere del solfuro di nichel, perchè a poco a poco i pori del vaso si otturano, la filtrazione si arresta, e se si ricorre alla pressione il liquido passa colorato in bruno: si è per ciò che per studiare il solfuro NiS^4 dovemmo ricorrere all'evaporazione nel vuoto.

Questa filtrazione attraverso tali vasi porosi riteniamo si possa spiegare così: Il solfuro ammonico trovando meno resistenza dei solfuro di nichel ad attraversare i canaletti del filtro passa tal quale: non così il solfuro di nichel che pel suo attrito maggiore, si arresta lungo il percorso ed impedisce a nuova quantità di procedere oltre: si forma in tal modo come una membrana di solfuro di nichel, la quale entra ora in giuoco e, pur lasciandosi at-

traversare dal solfuro ammonico carico di solfo non permette essa stessa il passaggio di altro solfuro di nichel; ammenochè non intervenga una forte pressione la quale impedisce questa cernita e vincendo ogni resistenza permette il passaggio ad entrambi.

Abbiamo già detto che è il solfuro ammonico il solo ed unico liquido che permette il passaggio in soluzione del solfuro NiS^4 e lo prova il fatto che questo solfuro non dà il liquido nero nè con acqua, nè con idrogeno solforato in soluzione, nè con acqua ammoniacale e nemmeno col sale ammonico stesso con cui venne preparato: ma tuttavia non crediamo si tratti di una vera e propria soluzione.

Sebbene per molti caratteri questa soluzione possa sembrare evidente, il fatto indiscutibile della deposizione del solfuro NiS^4 in vaso chiuso, e la deposizione effettuata per mezzo di sali, i quali in nessun modo possono agire determinandone una qualsiasi denaturazione, cloruro àmmonico p. es., si oppongono a tale supposizione. E nemmeno, a rigore di termine, si può parlare di stato colloidale: è vero che a favore di questo stanno e la deposizione spontanea e la precipitazione a mezzo di sali diversi, ma d' altra parte il facile passaggio a traverso membrane vegetali e animali vi si oppone recisamente. Abbiamo anche voluto tentare di chiarire la questione misurando le resistenze elettriche di tali liquidi, e qui riportiamo i risultati di tali esperienze, risultati che a prima vista parlerebbero in favore di questo stato colloidale.

Per queste misure abbiamo adottato il metodo di Kohlrausch col telefono: mantenevamo costante il volume della soluzione sottoposta alla misura: 42 cm.^{3} Dapprima si determinava la resistenza del solfuro ammonico che servir dovea per la serie di esperienze, poi se si aggiungeva p. es.: 1 cm.^{3} di soluzione del sale di nichel, si diminuiva di 1 cm.^{3} il volume del solfuro ammonico, al fine di aver sempre 42 cm.^{3} di liquido. Determinata, così, la resistenza del liquido bruno, si faceva una prova in bianco, aggiungendo, ora, a 41 cm.^{3} del solfuro ammonico, 1 cm.^{3} di acqua. Durante l' esperienza i liquidi erano mantenuti a 0^0; arrivammo sino a 3 cm.^{3} di soluzione del sale di nichel (pari a gr. 0,0675 di nichel) su 39 cm.^{3} di soluzione di solfuro ammonico; più in là non potemmo spingerci per non pregiudicare le esperienze, perchè per quantità maggiori di nichel, il liquido s'intorbida.

Ecco i risultati di due serie di esperienze:

I. Serie.

Num. d'ordine	Solfuro ammonico	Acqua	Nichel in soluzione	Resistenza in Ohm
1	cm.^{3} 42			490
2	„ 41	cm.^{3} 1		491
3	„ 41		gr. 0,0225 in 1 cm^3 di sol.	490
4	„ 40	„ 2		510
5	„ 40		„ 0,0450 in 2 „ di sol.	510

II. Serie.

1	cm.^{3} 42			497
2	„ 41	cm.^{3} 1		498
3	„ 41		gr. 0,0225 in 1 cm.^{3} di sol.	496
4	„ 40	„ 2		513
5	„ 40		„ 0,0450 in 2 „ di sol.	512
6	„ 39	„ 3		520
7	„ 39		„ 0,0675 in 3 „ di sol.	519

Come si vede dalla tavola i numeri sono molto prossimi tra loro coppia a coppia, indicando così che è indifferente aggiungere tanto acqua, quanto soluzione del sale di nichel, e cioè il solfuro di nichel non è in soluzione, non è ionizzato, non induce quindi coi suoi ioni niuna resistenza nel liquido.

Ecco dunque, come abbiamo detto, una argomentazione in favore dello stato colloidale, ma i numeri trovati ad esprimere le

resistenze sono così prossimi tra loro, che non può trarsene un serio criterio.

Come noi non crediamo possa essere il solfuro NiS^4 in soluzione nel solfuro ammonico, così non ci sentiamo autorizzati a ritenerlo, allo stato colloidale. Pensiamo che, come in tutte le distinzioni fisiche e chimiche non vi sono limiti netti ma passaggi graduali, così, tra soluzione propriamente detta e stato colloidale devono aversi pure graduali passaggi; e riteniamo che il solfuro NiS^4 si trovi in uno di questi casi.

Concludendo diremo:

Che la colorazione che assume il solfuro ammonico in presenza di un sale di nichel è dovuta, principalmente, alla formazione del solfuro NiS^4 che si produce per successiva solforazione del precipitato iniziale NiS. Questo solfuro non forma nè un solfonichelato, nè un solfidrato e tanto meno un solfuro di nichelammonio, perchè questi, come tali, dovrebbero essere elettroliti; non costituisce una vera e propria soluzione e nemmeno un vero e proprio stato colloidale; ma partecipa dell'uno e dell'altro e si trova in uno stato intermedio.

Ulteriori studi sullo stato colloidale, presentato da composti diversi e meno complessi, studio che già abbiamo iniziato, nutriamo fiducia possano presentarci resultati atti a definire, appunto, questi stati intermedii fra soluzione e stato colloidale.

Dal Lab. di Chimica generale della R. Università di Pisa.

Determinazione dello solfo e del fosforo nei prodotti siderurgici;

di U. ANTONY.

(*Giunta il 29 giugno 1901*).

La determinazione dello solfo nei prodotti siderurgici ha tale importanza che non è a maravigliarsi se è stata fatta soggetto di studio da molti chimici, e se sono stati proposti numerosi metodi per effettuarla. Senza passare in rassegna tutti i processi che

a tale scopo si hanno, si può dire che per lo solfo essi possono dividersi in 3 gruppi, a seconda del metodo che li informa:

1.° Processi pei quali lo solfo viene determinato a solfato baritico, nelle soluzioni del prodotto siderurgico ottenute con agenti ossidanti per via umida. Fra questi il processo di Platz all'acido nitrico; di Tamm all'acqua regia ecc.

2.° Processi nei quali lo solfo viene eliminato quale idrogeno solforato e questo poi convertito in acido solforico a mezzo di bromo come propongono Johnston e Landolt; oppure dosandolo direttamente a mezzo di soluzione d'iodio (Campredon); o impiegandolo alla precipitazione di sali metallici (cadmio, rame, argento ecc.) e pesando i solfuri ottenuti, o valutandone la quantità a mezzo di osservazioni colorimetriche (Eggertz, Wiborg ecc.).

3.° E finalmente processi pei quali si determina soluzione del ferro, rimanendo indisciolte, fra le altre insolubili, anche le combinazioni solforate, che poi vengono ossidate ad acido solforico come nel processo al cloruro di rame di Meinecke.

Pel fosforo anche, si hanno vari processi fondati sulla conversione di esso ad acido fosforico per ossidazione a mezzo di acido nitrico e successivo arroventamento all'aria del residuo, oppure, come propone Reis, ossidazione di questo con permanganato potassico; o finalmente ossidazione con acido nitrico del residuo dal trattamento con cloruro di rame ecc.; in ogni caso poi, valutazione del residuo fosforico, precipitando a fosfato ammonico-magnesiaco, o a fosfo-moliddato ammonico; sempre avuto riguardo alla eventuale presenza di silicio o di arsenico nel prodotto siderurgico in esame.

Ne' vari processi ora sommariamente ricordati, le reazioni conducenti alla finale ossidazione del solfo e del fosforo, sono un poco complicate, e richiedono un tempo non breve: propongo perciò un nuovo metodo che in confronto coi più usati ha dato risultati concordantissimi e che permettendo un solo attacco per la contemporanea determinazione del solfo e del fosforo, richiede un tempo minore presentando insieme notevole semplicità. Esso consiste nell'ossidazione di tali elementi a mezzo della miscela ossidante, già da me in unione al dott. Lucchesi [1], proposta per la

[1] Gazz. chim. n. XXIX, p. 1.

determinazione del solfo nei combustibili solidi, e recentemente adottata dal prof. G. D' Achiardi ([1]) per la determinazione dello solfo nei solfo-sali.

Detta miscela ossidante è costituita da:

Biossido di manganese.	p. 4
Permanganato potassico	„ 1
Carbonato sodico (secco)	„ 2

5 gr. del prodotto siderurgico ridotto a mezzo di triturazione, limatura o tornitura (a seconda della qualità) in particelle finissime passate a un setaccio di 300 maglie al cm.^{2}, si mescolano intimamente con 40 gr. della miscela ossidante e si pone il tutto in un crogiuolo di platino ricuoprendo con uno strato della stessa miscela: poi si scalda dapprima lentamente, poi a calore più vivo fino a portare, dopo un'ora, due terzi del crogiuolo al rosso, avendo cura di rimuovere di tanto in tanto la massa con un grosso filo di platino; da ultimo si scalda al rosso vivo con lampada a vento. Dopo raffreddamento si liscivia la massa con acqua bollente, si acidula il filtrato con acido nitrico e si fa bollire per ridurre il volume del liquido a 30 cm.^{3} circa. Si aggiunge un po' di soluzione di cloruro ferrico, indi cloruro ammonico e ammoniaca, si scalda e si filtra. L'idrato ammonico determina la precipitazione di acido silicico (se silicio era nel prodotto) e, mercè l'aggiunta del cloruro ferrico, anche di fosfato (arseniato) ferrico. Nel liquido rimane lo solfo quale solfato e potrà dosarsi a mezzo di cloruro baritico previa acidulazione ecc. Il precipitato si scioglie in acido cloroidrico si evapora fino a secchezza e il residuo si mantiene per qualche tempo a 120°-130° per convertire in anidride l'acido silicico; poi si scioglie in acido cloroidrico diluito. La nuova soluzione, si sottopone all'azione dell'idrogeno solforato per riconoscere se vi è arsenico e, nel caso, separarlo e determinarlo con qualsiasi metodo. Il liquido, filtrato se occorre, si fa bollire per eliminare l'idrogeno solforato, e poi se ne separa, a mezzo di moliddato ammonico, il residuo fosforico, che riprecipitato a fosfato ammonico-magnesiaco, potrà dosarsi quale pirofosfato magnesiaco.

([1]) Atti della Soc. Toscana di Scienze naturali. Memorie vol. XVIII.

Come si vede il metodo è semplice e, se si ha cura di ridurre il prodotto da analizzare in polvere fine come è già stato detto, l'ossidazione del ferro è completa e i resultati sono soddisfacentissimi.

È a notare inoltre che anche altri elementi a funzione metalloidea (cromo, tunsteno ecc.) che ora frequentemente s'incontrano negli acciai, si ossidano essi stessi, talchè possono contemporaneamente riconoscersi, e dosarsi anche, coi processi noti.

Dal laboratorio di Chimica generale della R. Università di Pisa.

La determinazione del potere calorifico nei combustibili;

di U. ANTONY e E. DI NOLA.

(*Giunta il 29 giugno 1901*).

Sotto questo titolo il prof. O. Rebuffat pubblica nella *Gazzetta chimica italiana* (1901, I, 78) una nota nella quale si occupa principalmente di una nostra memoria comparsa sulla stessa *Gazzetta* (1900, II, 218) dal titolo: *Studio sul metodo di Berthier per la determinazione del potere calorifico dei combustibili solidi;* e poichè le osservazioni che Egli fa in merito a quanto in essa abbiamo notificato hanno, a prima vista, un valore critico di non lieve importanza, riteniamo opportuno, in questa nota, di contrapporre nuove considerazioni e illustrare il nostro primo lavoro.

In essa nota al seguito di esperienze fatte su alcuni campioni di litantraci e ligniti secche, riconosciuto che sottoponendo detti combustibili, già essiccati a 100°, ad un lento e graduale riscaldamento, fuor del contatto dell'aria, da 130° a 150° si ha eliminazione di acqua soltanto, senza alcun trasporto di prodotti del carbonio; e considerato che detta acqua eliminantesi solo in quelle condizioni poteva rappresentare l'acqua cosiddetta di combinazione, quella cioè che si forma a spese dell'ossigeno e di parte dell'idrogeno del combustibile, concludevamo: *sembra, dunque, che anche l'acqua di combinazione e, conseguentemente, l'ossigeno dei combusti-*

bili, possa dosarsi determinando la perdita per lento e graduale riscaldamento da 130° a 150°.

Il prof. Rebuffat ci oppone: *quel che si conosce sul comportamento dei combustibili alla temperatura considerata da A. e di N.* è recisamente contrario *a tale credenza* e, a conferma del suo asserto, cita le note esperienze di Violette sul legno. Ma le conclusioni cui giunse Violette non solo non si oppongono alle nostre previsioni, ma, saremmo per dire, le confermano.

Che cosa risulta, infatti, dalle esperienze di Violette?

1.° che nel carbone ottenuto per distillazione in vasi chiusi, da legno di varia origine, persiste ossigeno; ma, disgraziatamente quest'ossigeno non è stato riconosciuto direttamente: Violette dà, nelle sue analisi, un numero calcolato per differenza e che attribuisce al contenuto di azoto, ossigeno e perdita (V. Jahresb., 1853, pag. 760).

2.° che legno scaldato da solo in vasi chiusi fino a 150°, sviluppa *solamente acqua:* da 150° a 280° prodotti contenenti principalmente carbonio, idrogeno, ossigeno: da 280° a 350° pochi idrocarburi gassosi: da 350° a 430° idrocarburi liquidi e solidi (Jahresb., 1851, 738).

3.° che la carbonizzazione del legno procede molto diversamente a seconda che viene determinata con rapido o lento innalzamento di temperatura, a seconda del grado raggiunto da questa. Egli trovò che in due operazioni, l'una rapidissima, l'altra lentissima, a 400°, la quantita di carbone ottenuta riuscì doppia nel 2° caso rispetto al 1°. Trovò ancora che scaldando legno a 250° il carbonio che rimane sta a quello che si elimina in prodotti volatili come 2 : 1; a 300°-350° come 1 : 1; a 1500° come 1 : 2.

Secondo esperienze nostre, (che non pubblicammo perchè detto studio, fu già dichiarato, non era completo) queste conclusioni si applicano anche alle torbe e alle ligniti xiloidi. Tali combustibili infatti scaldati lentissimamente fino a 150° perdono solamente acqua; poi con un graduale e lento innalzamento di temperatura perdono costantemente di peso; mantenute a 250° lasciano finalmente un residuo che non perde più di peso nemmeno per ulteriore riscaldamento e che, solamente al calor rosso scuro svolge ancora pochi prodotti pesanti. Invece scaldate rapidamente al rosso scuro, perdono copia molto ma molto maggiore di prodotti volatili.

Ma se tutto ciò avviene pel legno e per combustibili a questo molto prossimi, non ci pare che si possa asserire *a priori* che debba verificarsi lo stesso per ligniti secche e per litantraci, i soli combustibili da noi pel momento presi in considerazione; e le nostre ricerche, ad onta delle esperienze sul legno di Violette, ci dettero il resultato annunciato. Questo resultato non ci sorprese, perchè credemmo, e crediamo tuttora, che e per la natura di tali combustibili, pel modo di loro formazione (al seguito, cioè, di lenta e graduale eliminazione sotto forme diverse, degli elementi originariamente contenuti), per la continua eliminazione di ossigeno, fosse naturale che allontanatisi i prodotti di facile eliminazione, potessero poi per un lento e graduale riscaldamento da 130° a 250° perdere la totalità del loro ossigeno sotto forma di acqua. Nè giova invocare la presenza di piccola quantità di ossigeno nel Coke di litantrace (una analisi d'un Coke eseguita da De Marsily dà 2,17 % di ossigeno e azoto, 0,33 % d'idrogeno [1]); esso è ottenuto per rapido innalzamento a temperatura elevantissima, in condizioni cioè ben diverse da quelle in cui noi abbiamo esperimentato: e Violette stesso segnalò le grandi differenze del carbone ottenuto in vario modo.

Che poi dalle esperienze di violette si possa dedurre, come fa il prof. Rebuffat, essere *poco probabile che questi combustibili* (ligniti secche e litantraci) *possano cedere, al di sotto di 250°, una proporzione degna di nota del proprio ossigeno*), noi non giungiamo a comprenderlo, neppure dopo le esperienze del Mahler invocate a favore di tale asserto.

Infatti il Mahler ha riconosciuto, ed altri ancora, che ligniti secche e litantraci sono capaci di assorbire quantità non indifferenti di ossigeno per formare materie umiche; aggiungiamo anche, se vuolsi, le ricerche di Grandmann il quale riconobbe che la diminuzione di peso, avvertita nei litantraci esposti all'aria (fino ad una perdita del 15 e 20 % per litantraci grassi) [2] è dovuto non solo alla eliminazione di acqua e di idrocarburi, ma anche di anidride carbonica a spese dell' ossigeno dell' aria condensatasi nella massa del combustibile: ma non dimentichiamo che le nostre esperienze sono state fatte in crogiuoli a chiusura perfetta (astrazione

[1] Wurtz, Dictionaire de chimie, tome 1°, p. 2ª, pag. 955.

[2] Borias, Traité de la fabrication du gaz, 1890, pag. 115-117.

fatta, s' intende, del sottile e lungo tubo di vetro per condurre fuori del forno i prodotti d' eliminazione), in condizioni cioè ben diverse e, quindi, con resultati diversi.

E sia pure che dalle esperienze di Violette, *sul legno*, risulti che legno scaldato lentamente a 250° perde non solo acqua, ma anche carbonio sotto forma di ossido di carbonio e di anidride carbonica, come scrive il prof. Rebuffat, ma per questo si dovrà asserire che *in ogni caso, dato che tale eliminazione* (di ossigeno) *fosse possibile, la stessa sarebbe*, sempre, *accompagnata da eliminazione di carbonio?* A noi pare che tale asserto, *a priori*, sia poco giustificato: prima di tutto, e sempre, perchè vi ha troppo divario fra la quantità di ossigeno e la natura dei prodotti preesistenti (o che possono formarsi durante il lento riscaldamento) nel legno, nella torba, nelle ligniti xiloidi, in confronto a quelle spettanti a ligniti perfette o a litantraci; poi perchè dalle nostre esperienze, in quella nota consegnate, risulta che non solo ha realmente luogo eliminazione di ossigeno sotto forma di acqua e di acqua soltanto; ma che, *in quelle condizioni*, non si effettua eliminazione di carbonio, almeno in quantità apprezzabile: ciò risulta da quanto dicemmo in quella prima nota: *abbiamo ottenuto costantemente la stessa quantità di piombo ridotto* (dal litargirio), *partendo da una stessa quantità di combustibile, e facendo subire a questo, sia la semplice essiccazione a 100° sia il lento riscaldamento a 250°*. E queste conclusioni non si trovano poi in completo disaccordo con quelle di Violette, perchè questi pure potè riconoscere che quando si carbonizza il legno in *recipienti perfettamente chiusi*, la quantità di carbonio ridotta in prodotti volatili è di poco conto: fra 150° e 300° si ha quasi l'80 % del carbonio del legno (1). In presenza di aria le cose procedono diversamente e De Marsily (2) asserisce, che litantraci grassi anche o 100° subiscono una perdita superiore a quella che sarebbe dovuta alla sola acqua igroscopica, dipendentemente da ossidazione e conseguente eliminazione del carbonio (non ancora ben accertata).

A proposito poi della possibilità da noi ammessa di poter determinare l'idrogeno disponibile d'un combustibile mercè la ridu-

(1) Selmi, Enciclopedia, VII, pag. 445.

(2) Borias, Fabrication du gaz, 1890, pag. 103.

zione che esso può esercitare sul fluoruro di piombo, il prof. Rebnffat non crede possa praticamente attuarsi, perchè: *l'esperienza dimostra che allorquando un combustibile vien riscaldato in un ambiente riducente, o privo di ossigeno, gli ultimi percentuali d'ossigeno* (?) *vanno via solo a temperatura elevata, come accade nel coke di litantrace..... perciò solo una frazione dell'idrogeno disponibile si manifesterebbe riducendo il fluoruro di piombo.* Rileviamo prima di tutto l'errore, probabilmente di stampa, pel quale si legge *ossigeno* al posto d'idrogeno. Anche qui bisogna por mente che è molto diverso il caso della formazione del coke in confronto al processo da noi accennato: e ripetiamo con Violette essere altra cosa il portare d'un tratto il combustibile alla temperatura d'una storta da gas o di un forno a coke, e altra cosa il riscaldarlo lentamente e gradualmente fino alla temperatura di fusione del fluoruro di piombo. Inoltre bisogna considerare che il coke non solo ritiene idrogeno, ma anche ossigeno e quindi non tutto l'idrogeno che vi permane può considerarsi come disponibile e in ogni caso *solo una frazione dell'idrogeno disponibile rimarrebbe nel coke.* Ma può asserirsi che lo stesso accada scaldando il combustibile con il fluoruro di piombo?

L'affinità grandissima del fluoro per l'idrogeno, non deve entrare in giuoco per vincere la tenacia con cui il coke ritiene le ultime parti d'idrogeno, se pure nelle nostre condizioni di esperimento idrogeno rimane nel combustibile sottoposto all'azione del fluoruro di piombo a fusione?

Dopo queste obiezioni d'indole generale, il prof. Rebuffat soggiunge: *Bisogna inoltre osservare che dalle ricerche di Unverborden e di Pfaundler risulta che il fluoruro di piombo reagisce facilmente con lo solfo o con i composti del silicio.* Lasciamo andare la pretesa che *scherzosamente* suppone in noi di voler sopprimere la cenere di tutti i combustibili e lo solfo dei litantraci e vediamo invece che cosa risulta dalle esperienze di Unverborden e di Pfaundler.

Unverborden [1] scaldando fortemente fluoruro di piombo e solfo *in una storta di vetro* ottenne svolgimento di anidride solforosa e di fluoruro di silicio e formazione *di solfuro di piombo.* E per le

[1] Gmelin, Hand. d. chemie, 1875, III, pag. 254.

nostre esperienze aggiungiamo che avrebbe avuto lo stesso resultato se in luogo di solfo avesse adoprato pirite FeS^2.

Pfaundler ([1]) osservò che effettuando tale esperienza in tubo di vetro chiuso, fino a 140° non si ha reazione alcuna, ma solo scaldando fortemente si compie la reazione nel modo detto da Unverborden.

E niente più. — Ora noi domandiamo come tali risultati possono far ritenere *a priori* impossibile il processo da noi accennato, se noi contiamo pel calcolo del potere calorifico sul *piombo ridotto allo stato metallico*, e se abbiamo già sperimentalmente riconosciuto che non può allo scopo adoperarsi solfuro di piombo stante la sua elevata temperatura di fusione, prima della quale non è ridotto?

Ma a parte le esperienze di Unverborden e di Pfaundler che non fanno al nostro caso, noi pure fummo tratti a prendere in esame una possibile riduzione del piombo metallico mercè la contemporanea presenza di solfo, di carbone, di silice o silicati, di solfati e di ossidi alcalino-terrosi. Considerazioni di ordine semplicemente numerico, e d'ordine scientifico ci fecero persuasi della inutilità di tener calcolo di tali sostanze, e se, per brevità, le ommettemmo nella 1ª nota, ora riteniamo per noi stessi doveroso lo esporle.

Anidride silicica con fluoruro di piombo e carbone ad elevata temperatura reagiscono a dare:

$$SiO^2 + 2\,PbFl^2 + 2\,C = SiFl^4 + 2\,CO + Pb^2$$

Ora su 40 campioni di litantrace e conglomerati di litantrace abbiamo trovato una media in cenere di 8,29 %. (La proporzione delle ceneri essendo di 6 a 7 % per litantraci scelti, di 8 a 10 per gli ordinari). Secondo Knapp la proporzione di silice nei litantraci ordinari oscilla da 1,7 fino a 76 %. Supponiamo un litantrace al 10 % di cenere e questa col 70 % di silice: per un grammo di combustibile si avrà gr. 0,07 di silice, capace quindi di ridurre dal fluoruro gr. 0,403 di piombo: calcolando da questo, riferendolo a idrogeno, il numero di calorie corrispondenti, si ha:

$$C = \frac{0,483}{103,5} \times 29367 = 137,85$$

([1]) Ibidem e J. B. 1862, pag. 90.

Solfo. La qualità di solfo nei litantraci oscilla da 0,5 a 2 $^0/_0$, noi sui 40 campioni già accennati, abbiamo avuto una media di 1,39 $^0/_0$ con un massimo di 2 $^0/_0$ per un litantrace di Cardiff, e un minimo di 0,72 per un conglomerato francese — (è noto che i litantraci del Nord sono più ricchi in solfo). Supponiamo un litantrace col 2 $^0/_0$ di solfo in condizione tale da poter ridurre il fluoruro di piombo nel rapporto $S : 2\,PbFl^2$ = grammi 0,02 di solfo ridurranno gr. 0,258 di piombo e quindi:

$$C = \frac{0,258}{103,5} \times 29367 = 73,12$$

Non crediamo che tali valori possano essere addirittura disastrosi pel processo da noi accennato, essi si riducono ad un errore di poco meno o poco più di $^1/_{10}$ di grado nella lettura del termometro in una misura calorimetrica. Riteniamo perciò, superflue altre considerazioni se non per quello che può aver riguardo ai solfati. Questi infatti (solfato calcico p. es.) scaldati con fluoruro di piombo dànno origine a solfato di piombo dal quale il carbonio, è vero, non separa piombo da solo; ma il solfato di piombo può passare a silicato, questo, ad elevata temperatura, può esser ridotto dal carbone (o dal ferro) specialmente in presenza di calce. — Ma a questo proposito conviene osservare che debole è la proporzione dei solfati nella cenere: secondo Knapp il residuo SO^4 nella cenere oscilla da 0,35 a 16,06 $^0/_0$ e s'intende che in questa è compreso anche il residuo SO^4 formatosi durante l'incenerimento a spese principalmente della pirite [1], la maggior quantità dunque, che nel riscaldamento con fluoruro di piombo non passa certo a solfato calcico e ossido ferrico. D'altra parte sono i sottosilicati di piombo solamente, che facilmente vengono ridotti, *in parte*, dal carbonio i polisilicati solo in presenza di calce sono ridotti dal carbonio, ma a temperatura elevatissima.

Senza insistere più oltre crediamo aver dimostrato a sufficienza che gli appunti mossici dal prof. Rebuffat, se presi al loro giusto valore, non giungono ad infirmare le conclusioni e le previsioni da noi consegnate nella nota che Egli ha voluto fare oggetto di critica.

[1] $2\,FeS^3 + 2\,CaCO^3 + 9,0 = Fe^2O^3 + 2\,CaSO^4 + 2\,CO^2$.

All'osservazione poi che il prof. Rebuffat ci fa, di non aver ricordato le ricerche di Von Suptner, noi rispondiamo che le abbiamo passate sotto silenzio, solo perchè nelle opere da noi consultate e di cui in calce diamo la nota, non ne abbiamo trovato parola: e ci sorprende davvero tal fatto. Non possiamo però fare a meno di osservare che dal sunto che il prof. Rebuffat dà di tali ricerche ci pare resulti che un metodo che permettesse di conoscere separatamente la quantità di ossigeno necessaria alla combinazione del carbonio e dell'idrogeno, non potrebbe che riuscire vantaggioso al calcolo del potere calorifico di un combustibile con la formula di Von Suptner, nella quale il termine O'', cioè la quantità di ossigeno necessaria alla combustione delle parti volatili, potrebbe opportunamente venire scisso in due: l'una parte per la quantità di ossigeno necessaria alla combustione dell'idrogeno, l'altra per quella del carbonio. E diciamo *opportunamente* perchè il difetto irreparabile del metodo Berthier consiste appunto in questo: che carbonio e idrogeno bruciando a dare anidride carbonica e acqua non sviluppano quantità di calore esattamente proporzionali alla quantità di ossigeno necessaria alla loro combustione; non è dunque superflua qualsiasi ricerca diretta ad ovviare ad un tale errore, scevro del quale il metodo Berthier sarebbe ad ogni altro preferibile per la sua semplicità, a scopo tecnico, s'intende.

Opere consultate:

FISCHER. — *Die chem. techn. d. Brennstoffe*, 1897.
MEDICUS. — *Lehrbuch d. chem. Technologie*, 1897.
DAMMER. — *Handb. d. chem. Technologie.*
LUNGE. — *Chem. techn. Untersuchungsmethoden*, 1899.
Centralblatt chemisches.
Jahresb. ü. d. Fortsch. d. Chemie.
Jahresb. d. chem. Technologie.
Jahrbuch d. Chemie v. Meyer.

Pisa. Laboratorio di Chimica generale della R. Università. Aprile 1901.

Studio cristallografico de' perclorati di luteocobaltiammine preparati dal D.r Ugo Alvisi;

Nota del Dott. FEDERICO MILLOSEVICH.

(*Giunta il 31 luglio 1901*).

1.° Biperclorato-cloruro di luteocobaltiammonio

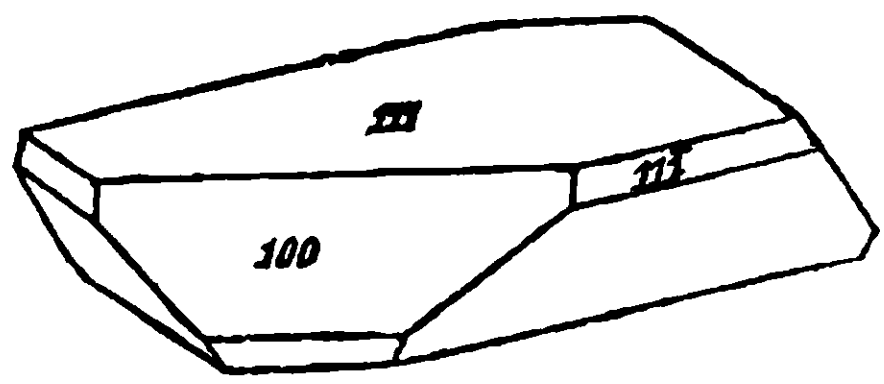
$$Co(NH^3)^6\ Cl\text{-}(ClO^4)^2$$

Cristalli di color giallo-rancione ottenuti da soluzione acquosa fatta evaporare sotto essicatore con acido solforico.

Sistema cristallino: Romboedrico.

$$\alpha = 70^0 41'$$

Forme osservate:



[100] [10$\bar{1}$i]

[11$\bar{1}$] [02$\bar{2}$1]

[111] [0001]

Prevalendo la base sopra le altre forme i cristalli hanno l'aspetto di lamine esagonali (vedi figura).

I principali angoli misurati e calcolati sono i seguenti:

111 : 100	misur.	$65^0 50'$	
111 : 11$\bar{1}$	„	$77^0 30'$	calcolato $77^0 21'$

Sfaldatura imperfetta secondo [100].

Doppia rifrazione negativa.

2.° Perclorato di luteocobaltiammonio

$$CO(NH^3)^6\ (ClO^4)^3$$

Cristalli di color giallo arancione che si ottengono facilmente da una soluzione acquosa.

Sistema cristallino: Monometrico.

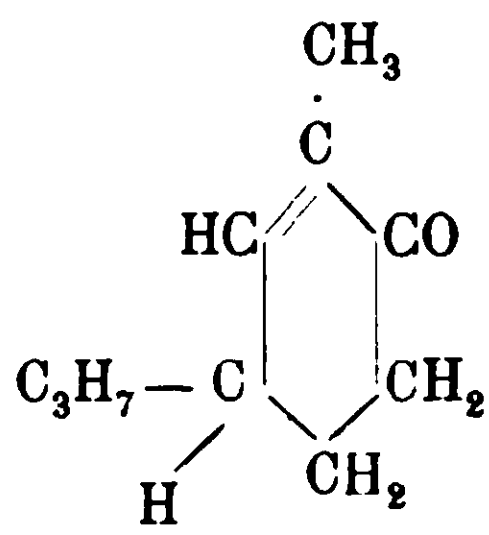
Combinazione [111] [100] [211].

Predomina l'ottaedro.

Sopra alcuni derivati della canfora;

Nota di MATTEO SPICA.

Alcuni anni or sono Angeli e Rimini, per azione dell'acido solforico sopra la pernitrosocanfora, ottennero una sostanza di natura chetonica isomera della canfora; contiene un doppio legame soltanto e perciò deve essere costituita da un anello chiuso di atomi di carbonio. Le ulteriori ricerche, e sopratutto la netta ossidazione dell'isocanfora in acido acetico ed α-isopropilglutarico e la facilità con cui la diidroisocanfora si condensa con una molecola di benzaldeide hanno reso sommamente probabile che al nuovo isomero della canfora spetti la struttura



Secondo questo modo di vedere l'isocanfora sarebbe da considerarsi come un derivato del metacimolo, ed io allo scopo di portare una nuova conferma a tale formola, dietro invito del Prof. Angeli, ho cercato di trasformare il chetone dell'idrocarburo aromatico da cui deriva, il metacimolo stesso.

Sebbene le mie esperienze non siano ancora terminate a causa sopratutto della mancanza del materiale, tuttavia fin da ora credo opportuno di darne un cenno riservandomi di completarle nel prossimo anno accademico.

Per raggiungere lo scopo io ho incominciato dal togliere l'atomo di ossigeno dalla molecola dell' isocanfora. Trattando l' isocanfora con alcool e sodio si ottiene facilmente l' alcool biidrogenato, la tetraidroisocanfora $C_{10}H_{20}O$, il quale riscaldato all' ebollizione, a pressione ordinaria, perde in parte acqua per dare l' idrocarburo tetraidrogenato; in questo modo però la decomposizione è solamente parziale ed una parte del prodotto si decompone in altro senso. Ho quindi dovuto abbandonare questa via ed ho trovato

molto più conveniente partire dall'ammina che facilmente si può preparare riducendo l'ossima dell'isocanfora. A tale scopo l'ossima viene sciolta in alcool assoluto e nella soluzione ottenuta si aggiunge sodio; in principio della reazione è necessario raffreddare ed alla fine si favorisce la soluzione del sodio riscaldando a b. m. Il prodotto viene trattato con poca acqua e quindi si distilla in corrente di vapore. Il distillato si neutralizza esattamente con acido cloridrico diluito e si evapora a b. m. Si ottiene in tal modo il cloridrato sotto forma d'una massa bianca cristallina, facilmente solubile nell'acqua. Per trattamento con potassa si mette in libertà la base che si presenta sotto forma di un olio incoloro, dotato di odore caratteristico. A pressione ordinaria bolle a 201° ed all'analisi diede numeri che concordano con quelli richiesti dalla formola: $C_{10}H_{21}N$.

Il prodotto in tal modo ottenuto contiene ancora traccie di composti non saturi; la loro quantità però è così piccola da non alterare nemmeno i dati analitici. Infatti la soluzione della base in acido solforico diluito, secondo le prescrizioni di Willställer, scolora piccole quantità di permanganato; aggiungendo di questo reattivo fino a che il colore più non scompare, si ottiene la soluzione del solfato, dalla quale gli alcali mettono subito in libertà la base pura.

La base, sotto forma di cloridrato, per trattamento con nitrito sodico, si trasforma facilmente nell'alcool, la tetraidroisocanfora, la quale venne identificata trasformandola nel chetone, per mezzo del miscuglio ossidante di Beckmann. Il chetone per trattamento con semicarbazide diede subito il semicarbazone, identico a quello della diidroisocanfora.

La soluzione del cloridrato dell'ammina trattata, in soluzione acquosa, con una molecola di cianato potassico dà subito la corrispondente urea

$$C_{10}H_{10}.NH.CO.NH_2,$$

che si presenta in cristallini incolori che fondono a 155°.

Per trasformare l'ammina nell'idrocarburo idrogenato si tratta di eliminare ammoniaca:

$$C_{10}H_{19}NH_2 = C_{10}H_{18} + NH_3 .$$

La reazione si può effettuare riscaldando il cloridrato, però io ho preferito decomporre il fosfato, come recentemente ha consigliato Harries. S'incomincia dal neutralizzare la base con una soluzione di acido fosforico, ed evaporando a bagno maria si ottiene il fosfato che si asciuga completamente sopra acido solforico. Distillando il fosfato così ottenuto a piccole porzioni, in stortine di vetro, passa facilmente l'idrocarburo e nella storta rimane pirofosfato ammonico. L'idrocarburo si purifica rettificandolo a pressione ordinaria; distilla a 169^0-171^0 e si presenta sotto forma di un liquido lievemente colorato in giallo, il cui odore ricorda un poco quello dell'essenza di trementina.

Per trasformare questo idrocarburo idrogenato nell' idrocarburo aromatico mi sono giovato del metodo proposto da Baeyer, e per mezzo del quale facilmente dal limonene si passa al cimolo e dal carvestrene al metacimolo.

A tale scopo si tratta l'idrocarburo con eccesso di soluzione di acido bromidrico in acido acetico glaciale, dopo qualche giorno si separa il prodotto di addizione versando in ghiaccio ed estraendo con etere; si tratta allora con eccesso di bromo, assieme ad un poco di jodio, e quando ha cessato lo sviluppo dell'acido bromidrico, si versa nuovamente in ghiaccio, e si estrae con etere. Si aggiunge allora alla soluzione eterea acido cloridrico alcoolico preparato di recente, e raffreddando con ghiaccio si tratta poco per volta con piccole porzioni di polvere di zinco. Le ultime porzioni di bromo che possono rimanere si tolgono con sodio metallico. Distillando in corrente di vapore si ottengono goccie di un liquido incolore il quale venne ossidato secondo le indicazioni date da Wallach e da Baeyer.

In causa della piccolissima quantità di sostanza io ho dovuto limitarmi a determinare i punti di fusione degli acidi che si ottengono e che corrispondono a quelli che fornisce il metacimolo.

Appena potrò disporre del materiale necessario ripeterò le esperienze sopra una maggiore quantità di prodotto e così potrò stabilire in modo non dubbio l'identità del mio idrocarburo col metacimolo.

Palermo. Lab. di Chimica farmaceutica, luglio 1901.

Ricerche sui Perclorati.
Perclorati di Luteocobaltiammine ed osservazioni sui metalloammonî;

nota P di UGO ALVISI.

(*Giunta il 31 luglio 1901*).

Le conoscenze che abbiamo intorno a' perclorati non sono così numerose che non riesca interessante l'estenderle.

Trattandosi poi di prodotti che possono riuscire esplosivi, nel compito assuntomi era anche compreso il tentativo di vedere se non esistesse una qualche relazione tra i caratteri esplosivi e la costituzione chimica di questi composti. Ma intorno a questa seconda parte del problema non potrò riferire se non quando, ottenuto un notevole numero di prodotti, ne abbia ben determinati i caratteri chimici e li abbia, insieme con quelli che già si conoscono, razionalmente classificati.

Comincio quindi per ora a riferire sui caratteri e sul modo di preparazione de' composti che ho potuto ottenere.

Volli portare anzitutto le mie ricerche nel campo delle cobaltiammine.

I prodotti che ho ottenuto contengono l'ammoniaca, il $-ClO^4$ (residuo dell'acido perclorico), il cobalto e possono contenere il Cloro come cloruro.

Credo necessario un cenno intorno ai *metodi analitici* che ho adottati per dosare i corpi su accennati.

Il *Cobalto* fu dosato, secondo il solito, a solfato, sia trattando con acido solforico direttamente il materiale e riscaldando poi convenientemente e con molte cautele fino a costante perdita di peso al rosso debole, sia decomponendo prima il prodotto con alcali caustico poi separando il sesquiòssido di cobalto e disciogliendolo nell'acido solforico, eto.

L'*ammoniaca* fu pure dosata con i metodi ordinarî, decompo-

nendo cioè il sale con alcali caustico in soluzione forte al bollore e raccogliendo il gas o sull' acido cloridrico N e dosando poi volumetricamente o sull'acido cloridrico ordinario e precipitando allo stato di cloroplatinato di ammonio etc.

Il *Cloro* essendo *ione* si precipitò direttamente con nitrato di argento e si dosò come AgCl.

Non scevro di difficoltà fu il dosamento diretto del residuo $-ClO^4$. In tal caso operai così: decomposi il sale al bollore con soluzione acquosa forte di potassa caustica e filtrai dall'ossido di cobalto formatosi che lavai ripetutamente con acqua bollente. Così ottenni una soluzione, che concentrai a piccolo volume, di perclorato potassico e di carbonato potassico e di alcali caustico. Concentrando si venne separando il perclorato potassico, che finii di separare così: aggiunsi alla soluzione acido acetico fino a reazione debolmente acida, quindi evaporai a secco a bagno maria e ripresi con alcole assoluto. Secondo Roscoe in tali condizioni, cioè in presenza d' alcool e di acetato potassico, il $KClO^4$ è quasi insolubile.

Così lo raccolsi, lo lavai con alcool e lo pesai su filtro tarato accuratamente. Tale procedimento non si può più adottare quando il sale contenga Cloro, poichè allora con alcole separasi anche KCl. In tal caso, dopo dosato sopra una porzione di sostanza a parte direttamente il Cloro con sale di argento, dosai poi il Cloro totale dopo decomposta la sostanza con alcali caustico.

Ed ecco come operai: decomposi il sale, come sopra, con potassa caustica ed ebbi nel liquido alcalino diluito il perclorato, il cloruro ed eventualmente il carbonato di potassio con eccesso di idrato. Evaporai la soluzione sino a secchezza, raccolsi con cura la miscela in una navicella di porcellana, cercando con ripetuti lavaggi di portarvi tutta la sostanza e prosciugai la navicella.

Quindi la introdussi in una canna di vetro ponendovi innanzi e indietro de' frammenti di potassa caustica (nella minor quantità possibile) e ciò per evitare che si disperdesse del cloro.

Poscia calcinai il tutto e nella sostanza residuale, ripresa con acqua e acido nitrico, dosai il cloro totale con sale di argento.

Mi riuscirono poco felicemente i tentativi fatti di mescolare direttamente il sale con calce sodata e decomporre la miscela ad alta temperatura e dosare il cloro totale, poichè per quanto ben

fatta la miscela, si hanno sempre delle piccole esplosioni e projezioni di materia.

Nè meglio riuscirono le prove tendenti a dosare l'ossigeno sviluppantesi dalla reazione quando volli operare direttamente sul sale. La tendenza di quell' ossigeno è di combinarsi all' idrogeno dell'ammoniaca, che si svolge, lasciando l'azoto; ma siccome neanche quest'ultima reazione è completa, è inutile servirsene.

Finalmente debbo osservare che il dosamento diretto del $-ClO^4$, pur seguendo le osservazioni di Roscoe, dà risultati un poco inferiore al vero.

Ho accennato così di fuga a tutte queste questioni, anche per risparmiarmi di riferire circa una serie di tentativi fatti, che non mi diedero risultati soddisfacenti.

Biperclorato-cloruro di luteocobaltiammonio.

Incominciai il lavoro mirando subito alla preparazione del perclorato di luteocobaltiammina $Co(NH^3)^6.(ClO^4)^3$ per doppia decomposizione. A tale scopo feci reagire il cloruro di luteocobaltiammina col perclorato di ammonio nelle proporzioni molecolari seguenti:

$$Co(NH^3)^6Cl^3 \text{ per } 3NH^4ClO^4,$$

cioè ad una soluzione acquosa satura a freddo di cloruro di luteocobaltiammina (gram. 4) fu aggiunta una soluzione, pure satura a freddo, di gr. 5,5 calc. 5,2) di perclorato d'ammonio, operando a freddo. Si ottenne un precipitato giallo d'oro, di tôno un po' oscuro, cristallino, brillante, che fu purificato per cristallizzazione dall'acqua calda e spremuto alla pompa. Dalle acque madri della reazione cristallizzarono per evaporazione lenta altre scaglie gialle, simili alle prime, a sezione nettamente esagonale, a forma di mattonelle marsigliesi.

Il sale si presenta in laminette a lucentezza perlacea, di contorno esagonale. Al microscopio e a nicols incrociati esse si mantengono sempre estinte. Al polariscopio mostrano la figura d' interferenza propria de' cristalli uniassici. Si possono quindi ritenere appartenenti ai sistemi romboedrico o esagonale. Sfaldatura facilissima e perfettissima secondo la base. Per riscaldamento piuttosto

rapido graduale il sale perde ammoniaca; tale perdita diventa pronunziata a circa 180° e a circa 188° si ha detonazione, dopo che resta un residuo principalmente formato di ossido di cobalto e in via secondaria di cloruro; si ha nella detonazione sviluppo di vapor d'acqua, di azoto e di cloro.

Cioè si ha la decomposizione tipica de' perclorati in presenza di materiali combustibili. Nel nostro caso l'ossigeno del $-ClO^4$ ossida il cobalto e l'idrogeno dell'ammoniaca e svolgonsi azoto, cloro ed acqua. Come reazione secondaria si ha la formazione di $CoCl_2$; qualcosa di paragonabile accade anche nella decomposizione del perclorato d'ammonio, in cui una parte (piccola parte) del cloro esce come acido cloridrico. Importa notare come nell'ossido di cobalto, residuale dell'esplosione, il cobalto è, almeno in parte, nella forma di combinazione CoX^3 (forse come Co^3O^4); infatti trattato con acido cloridrico svolge cloro. Se poi il sale si riscalda in una stufa anche per qualche giorno fino a 180° non perde che lievissima quantità d'ammoniaca (come un sale idrato può perdere più o meno rapidamente l'acqua); infatti in tali condizioni dopo circa 4 giorni di riscaldamento gr. 0,8858 di sale si ridussero a grammi 0,8836. Se invece il riscaldamento è brusco, il sale si decompone ben presto in forma esplosiva.

Come accade anche per gli altri prodotti che descriverò, il colore giallo è tanto più pronunziato quanto più grandi sono i cristalli ottenuti; si possono avere fino ad un colore arancio forte.

Il sale che descrivo si può talvolta ottenere in scaglie così esili da sembrare quasi incolore. Notisi inoltre che tutti questi prodotti sono fortemente rifrangenti.

All'analisi quantitativa il sale risultò composto di cobalto, ammoniaca, cloro, e $-ClO^4$.

Alla quantitativa ottenni i seguenti risultati:

Cobalto = Da gr. 0, 8858 di sostanza si ebbero gr. 0, 3460 di $CoSO^4$; e
da gr. 1,2200 di sostanza si ebbero gr. 0, 4780 di $CoSO^4$.

Ammoniaca = Da gr. 0,3670 di sostanza (dopo precipitazione dell'ammoniaca allo stato di cloroplatinato e calcinazione) si ebbero gr. 0,5400 di platino; e da gr. 0,6110 di sostanza si ebbero gr. 0,8952 di platino.

Cloro = Da grammi 0,5384 di sostanza si ebbero gr. 0,195 di AgCl e da gr. 0,7822 di sostanza si ebbero gr. 0,280 di AgCl.

$-ClO^4$ = Da gr. 0,3826 di sostanza si ebbero, dopo calcinazione con alcali e precipitazione con sale d'argento, gr. 414 di AgCl, quindi:

Trovato in 100 parti:

Cobalto	14,85 — 14,95
Ammoniaca.	25,66 — 25,56
Cloro.	8,95 — 8,85
Cloro totale (cioè con quello proveniente dal $-ClO^4$) . . .	= 26,76

Calcolato per la formula $Co(NH^3)^6.Cl.(ClO^4)^2$ in 100 parti:

Cobalto.	= 14,91
Ammoniaca	= 25,79
Cloro	= 8,97
Cloro totale	= 26,96

Perclorato di luteo cobaltiammonio.

Visto che il sale su descritto si otteneva anche per azione dell'ammoniaca, permanganato potassico o biossido di piombo e cloruro di ammonio sul perclorato di cobalto, feci agire quest'ultimo con biossido di piombo, o permanganato potassico e ammoniaca in presenza *non più di cloruro d'ammonio* ma di perclorato d'ammonio, eliminando così completamente la presenza del cloro allo stato di cloruro. Ottenni il perclorato di cobalto per azione dell'acido perclorico sul carbonato di cobalto. È un sale rosso deliquescentissimo, solubile in alcole; su questo sale ritornerò (essendo un sale non ancora discritto) quando pubblicherò uno studio, che sto eseguendo, sui perclorati dei metalli della serie magnesiaca.

Il sale che vengo a descrivere fu da me preparato nelle due maniere seguenti:

1° O riscaldando una soluzione acquosa di perclorato di cobalto con eccesso di perclorato d'ammonio con ammoniaca e aggiungendo del permanganato potassico (meglio sodico per evitare la precipitazione del perclorato potassico) fino a che il liquido assume una intensa colorazione giallo d'oro cupo, ovvero e meglio:

2° Riscaldando una soluzione di perclorato di cobalto con biossido di piombo ed ammoniaca con eccesso di perclorato d'ammonio finchè il liquido filtrato abbia un'intensa colorazione giallo-arancio e lasci deporre per raffreddamento de' cristallini ottaedrici che sono del sistema monometrico. Non occorre che il riscaldamento sia spinto.

Dalla soluzione così avuta si ottengono de' belli cristalli ottaedrici del sistema regolare giallo aranci e dove il color arancio tanto più compare (come nel caso del sale precedente) quanto più sono grandi.

Il residuo trattato con acqua al bollore e filtrato a caldo lascia ancora deporre de' cristalli della stessa specie anche più belli de' primi. Tali rimangono e si separano se la soluzione da alcalina che era viene resa acida con acido perclorico. Se venisse però acidificata con acido cloridrico si separano i cristalli romboedrici previamente descritti.

Così accade trattando il nuovo sale con acido cloridrico forte.

Il sale ottenuto non conteneva cloro come cloruro e detonava ad una temperatura assai vicina a quella del sale precedente. Questo fatto conferma qnanto da qualche tempo io vado osservando e che è notorio in pratica per la polvere nera. Variando anche, relativamente parlando, di parecchio le dosi tra il materiale ossidante e il combustibile, di poco variano sia gli effetti sia le temperature di esplosione, come se ci fosse un *nucleo esplosivo definito*, le cui proprietà vengono di poco disturbate dall'eccesso dell'uno o dell'altro dei componenti, anche se si tratti, come nel caso nostro di una combustione a reazione interna, cioè di un semplice sfasciamento molecolare. A questa osservazione non va dato però che un significato molto relativo.

All'analisi quantitativa ottenni i seguenti risultati:

-ClO^4) Da gr. 0,5220 di sostanza ebbi gr. 0,4675 di perclorato potassico e da gr. 0,6100 di sostanza gr. 0,5472 di perclorato potassico;

Da gr. 0,4511 di sostanza dopo calcinazione con alcali e precipitazione del Cl a AgCl ottenni gr. 0,4220 di AgCl;

NH^3) Da gr. 0,3412 di sostanza ottenni tanta ammoniaca da saturare c. c. 4,44 di acido cloridrico normale e da gr. 0,8222

tanta ammoniaca da saturare c. c. 10,72 di acido cloridrico normale;

Co) Da gr. 0, 6300 e da gr. 0,5312 di sostanza ottenni rispettivamente gr. 0,2123 e gr. 0,1788 di $CoSO^4$; quindi in 100 parti:

	trovato	calcolato per $Co(NH^3)^6(ClO^4)^3$
Co	12,82 — 12,81	12.84
NH^3	22,12 — 22,16	22,19
$-ClO_4$	64,32 — 64,45	64,96
Cl	23,12	23,17

Per completare la serie $Co(NH^3)^6Cl^3$, $Co(NH^3)^6Cl(ClO^4)^2$, $Co(NH^3)^6(ClO^4)^3$, occorreva preparare il sale $Co(NH^3)^6Cl^2 . ClO^4$.

Per quanti tentativi abbia fatti non ci sono riuscito. Tutte volte che si tratti il triperclorato con acido cloridrico o con un cloruro si va al biperclorato e, se l'acido cloridrico è fumante, si va fino al tricloruro. Inutilmente anche tentai la reazione tra perclorato d'argento e tricloruro nelle proporzioni volute per ottenere il bicloruro. Trovai perciò strana l'indicazione data dal Dammer (Handbuch der Anorg. Chem. 1893, pag. 465) che riferisce di un sale $Co(NH^3)^6Cl^2 . MnO^4$ ottenuto dal Klobb (C. R. Vol. 103, pag. 384). Esaminata allora direttamente la nota del Klobb non vi ho affatto trovato quanto il Dammer riferisce.

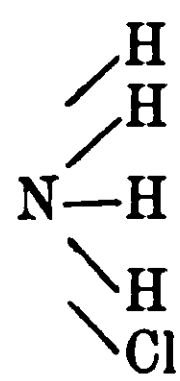
Il Klobb ha soltanto ottenuto il sale $Co(NH^3)^6(MnO^4)^3$ in ottaedri e cubo ottaedri (come il mio triperclorato) e trattando questo sale con cloruro di potassio, ha ottenuto un precipitato in brillanti *scaglie esagonali* di un altro sale, di cui non ha stabilita la formola, ma che io credo, se non altro per l'analogia cristallina, della formola $Co(NH^3)^6Cl(MnO^4)^2$, cioè analogo al mio biperclorato.

Ed ora mi permetto alcune osservazioni circa la complessa questione de' metalloammonî non allo scopo di proporre una nuova teoria (ce ne sono fin troppe in chimica!) ma soltanto per richiamare l'attenzione sopra qualche interpretazione che mi sembra arbitraria e per cercare la maniera di avvantaggiare la parte mnemonica di chi segue quest'ordine di discipline.

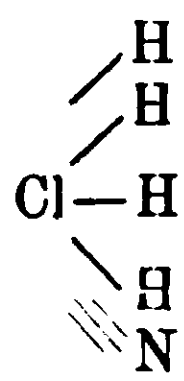
A parte la considerazione che l'ipotesi del Iörgensen, che tanto

ha meritato con i suoi lavori in questo campo (Iourn, für prakt. Chem.), dell' azoto pentavalente e legato in catene ne' composti ammoniacali del cobalto non si presta a spiegare parecchi fatti, essa ha, secondo il mio debole parere, un vizio di origine.

Comunemente ne' sali d'ammonio l' azoto vien considerato pentavalente e non è raro il caso di vedere o ne' libri o sulle lavagne delle scuole scritto per es. il cloruro d'ammonio così:



Questa designazione grafica ha tanto valore, *se ben si considerano i fatti* e se, piuttosto che badare alla differente funzione del cloro ne' cloruri e ne' perclorati, non si bada che alla più o meno riuscita espressione grafica, quanto per avventura potrebbe averne quest'altra:



La valenza (il rapporto cioè tra il peso atomico d' un corpo e il suo peso equivalente) è un concetto esatto e il peso equivalente è dato dalla bilancia e confermato dai risultati cui conduce la 2ª legge di Faraday. Ma la valenza non va applicata arbitrariamente, poichè la forma di combinazione d'un elemento è anche definita dalle doppie trasformazioni e dalla funzione di questo elemento. Quale relazione c'è e ci può essere tra l'azoto del tipo ammonio e l' azoto del tipo acido nitrico? Non bisogna dimenticare che per passare dal tipo ammonio al tipo acido nitrico bisogna alzare la forma di combinazione e che l' ammonio può esistere libero ed ha funzione ben definita di metallo alcalino. Ora se nel CH^4 il carbonio si ritiene tetravalente perchè intanto non ritenere tetravalente l'azoto nel NH^4? In quanto poi alle combina-

zioni del NH^4 con gli elementi o gruppi acidi non bisogna dimenticare che esso ha una *funzione* del tutto peculiare, è un che di unico, è un metallo che si comporta come il potassio e perciò può unirsi ad un elemento o gruppo acido, ciò che il CH^4 non può fare. Ora se, a mo' d'esempio, domani si scoprisse che il potassio non è un elemento e risulta di un elemento $\times$, unito per es. a tre atomi d'idrogeno, sarebbe per questo logico ritenere l'elemento $\times$ tetravalente nel cloruro di potassio? Non vorrei che a queste parole si desse un significato più in là di quello che io voglio dare e che del resto rilevo da tutti i libri, che cioè l' ammonio è un che di unico, che i sali d'ammonio sono i sali d' un metallo, che si comporta come un *elemento* alcalino, e che può esistere libero.

Consideriamolo dunque come tale; consideriamo cioè l'azoto tetravalente nei sali d' ammonio e vediamo sotto questo punto di vista come si presentano i metalli ammonî, tra cui prendo per es. quelli di cobalto, che furono i più studiati e le cui serie son più complete.

Applichiamo ora al nostro modo di vedere le conclusioni sperimentali cui è giunto il Werner (che ebbe la geniale idea di porre in rilievo, fondandosi in specie sulla dissociazione elettrolitica de' sali in soluzione acquosa, quali elementi o gruppi fossero in diretto legame coll'elemento e quali no, e conseguentemente il comportamento chimico delle differenti parti costituenti le molecole) e da solo e ne' suoi lavori col Miolati (Vedi Zeit. für anorg. chem. e Gazzetta chimica italiana).

Mi sembra che le conclusioni sperimentali cui è giunto il Werner trovano completa spiegazione se noi nei metalli ammonî ammettiamo l'azoto *sotto due forme: di tipo ammonio* $N\times^4$ *e di tipo ammoniaca* $N\times^3$.

Rappresento intanto il sale luteo così:

$$\begin{array}{l} \quad\;\; NH^3\times \\ Co — NH^3\times \;.\; 3NH^3 \\ \quad\;\; NH^3\times \end{array}$$

È un triammonio, in cui per ogni sua valenza (e nessuno potrà mettere in dubbio che la forma di combinazione del cobalto nei sali di cobaltoammine sia $Co\times^3$) il cobalto sostituisce un idro-

geno del NH^4— $3NH^3$ vi hanno una funzione ben differente dagli altri $3NH^3$, ciò che è pienamente confermato leggendo i risultati dei lavori del Werner e Miolati. L'elemento o gruppo $\times$ è ione come nel cloruro d'ammonio. $I3NH^3$, che non son legati col metallo, vi stanno come l'acqua di cristallizzazione o come un sale in un sale doppio; ivi l'azoto è trivalente come nell'ammoniaca.

Togliamo un NH^3 dal sale del metallo ammonio e passeremo per es. al tipo -$\times$antocobalto, cioè:

$$\begin{matrix} /\times \\ Co—NH^3\times \\ \backslash NH^3\times \end{matrix} \; . \; 3NH^3$$

dove soltanto due $\times$ sono ioni è così successivamente per es. al tipo croceo

$$\begin{matrix} /\times \\ Co—\times \\ \backslash NH^3\times \end{matrix} \; . \; 3NH^3$$

dove soltanto un $\times$ è ione e finalmente al tipo triamminico:

$$\begin{matrix} /\times \\ Co—\times \\ \backslash\times \end{matrix} \; . \; 3NH^3$$

Da questo momento non è più possibile togliere degli NH^3 senza sostituirli appunto perchè trattasi di molecole d'ammoniaca che funzionano come molecole d'acqua e quindi in modo dissimile degli altri $3NH^3$ che venimmo togliendo e che erano frammenti del tipo ammonio dove l'azoto era tetravalente. Nel caso che la sostituzione agli NH^3 rimasti nella triammina avvenga con un sale, potremo, cominciando dal sale di Erdmann

$$\begin{matrix} /NO^2 \\ Co—NO^2 \\ \backslash NO^2 \end{matrix} \; 2NH^3 . KNO^2$$

avere la serie

$$\begin{array}{l} \diagup \times \\ Co - \times \\ \diagdown \times \end{array} . NH^3 . 2KNO^2$$

(ancora sconosciuto) e il noto cobaltinitrito

$$\begin{array}{l} \diagup NO^2 \\ Co - NO^2 \\ \diagdown NO^2 \end{array} \quad 3KNO^2$$

Fino alle triammine abbiamo finora operato togliendo prima gli NH^3, appartenenti al gruppo ammonio, ma invece, lasciando intatto queste, noi possiamo operare togliendo prima le ammoniache, che, come tali sono nel tipo fondamentale luteo e sostituendole con l'acqua.

Così potremo avere il tipo:

$$\begin{array}{l} \diagup NH^3 \times \\ Co - NH^3 \times \\ \diagdown NH^3 \times \end{array} . 2NH^3 . H^2O$$

(in cui tutti e tre gli $\times$ sono ioni come ne' sali lutei) per es. nel bromuro di roseo cobalto, e il tipo:

$$\begin{array}{l} \diagup NH^3 \times \\ Co - NH^3 \times \\ \diagdown NH^3 \times \end{array} \quad NH^3 . 2H^2O$$

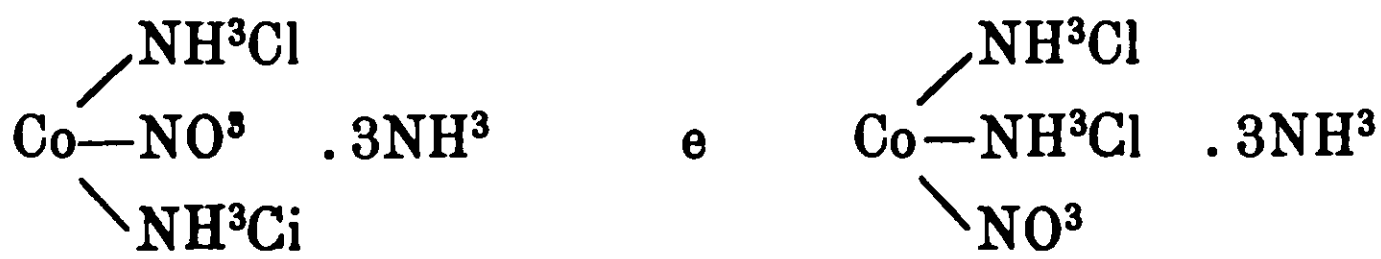
in cui anche tutti e tre gli $\times$ sono ioni, per es. nel bromuro di tetraminroseo, etc.

In 3° luogo noi possiamo combinare le due condizioni su descritte e avere un'altra serie di sali per es.

$$\begin{array}{l} \diagup \times \\ Co - NH^2 \times \\ \diagdown NH^3 \times \end{array} \quad H^2O . 2NH^3 \qquad \text{etc.}$$

Finalmente questo modo di vedere, cui io non do che un'importanza mnemonica, ci può spiegare meglio di altri modi i casi di isomerie.

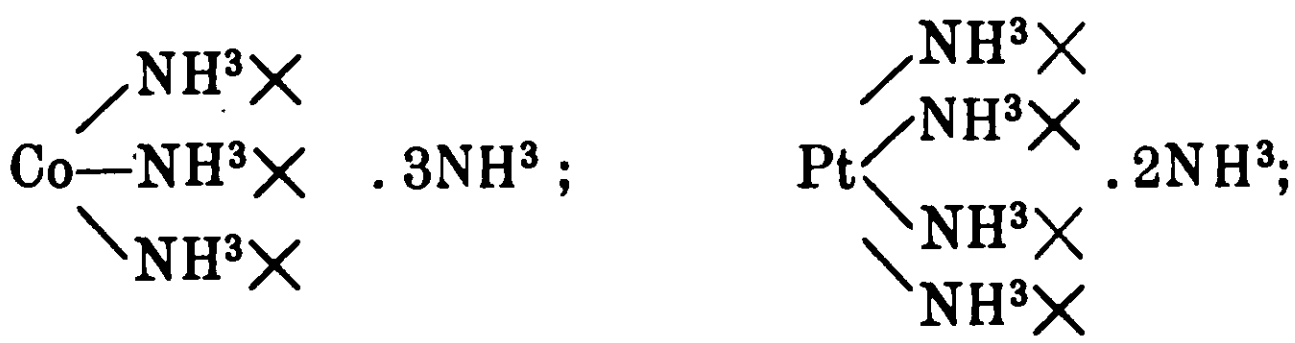
Per es. il cloruro di -Xantocobalto ha un isomero e nessuno c'impedisce, stando ai nostri sistemi di considerare, di spiegar la cosa con un caso d'isomeria semplice:

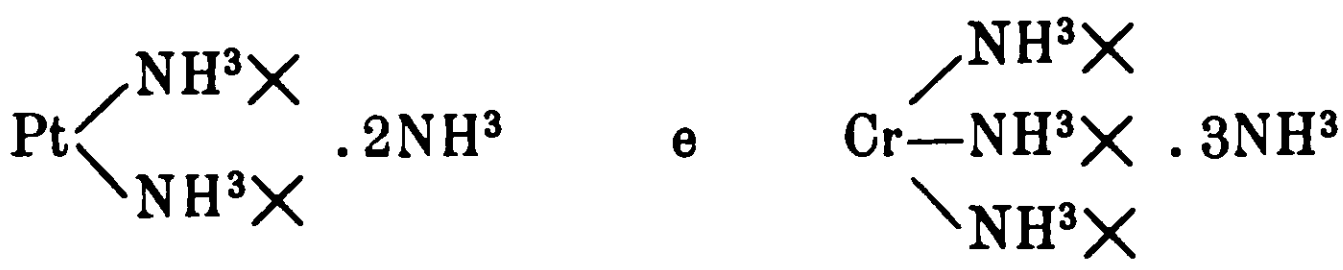


Il Werner e il Miolati (Gazz. Chim. Ital. tom. 24, parte IIª) parlano di probabile stereoisomeria tra i sali crocei e i flavi. Mi pare che le cose si possono anche riportare al caso precedente.

Io non mi trattengo più intorno a questa questione che si può estendere alle conbinazioni ammoniacali del cromo, del platino, e certamente di altri metalli meno studiati in questo senso.

Accenno soltanto che per i composti ammoniacali del platino, cobalto, cromo noi possiamo partire dai tipi fondamentali seguenti:





e procedere in modo analogo al caso descritto. Concludendo mi pare che senza bisogno di ricorrere ad ipotesi contorte, se noi ammettiamo, sulla semplice scorta del fatti, che nelle cobaltammine, eromoammine etc. *l'azoto sia sotto due forme di combinazione differenti e cioè sia qual'è ne' sali del tipo ammonio sia qual'è nel tipo ammoniaca*, troviamo un modo almeno mnemonicamente pratico di esprimere i fatti.

Nelle formole come l'ho scritte nel frammento tipo ammonio si potrebbe anche riguardare l'azoto come pentavalente, ma io ho

insistito contro questa interpretazione, che non mi pare giustificata.

Ancora un' osservazione. Ho ammesso ne' sali ammoniacali l'azoto tetravalente, come ammetto trivalente lo zolfo nella solfina e bivalente lo jodio nel tipo iodonio. Si tratta di gruppi che funzionano come un che di unico, come de' veri e proprî metalli definiti perfettamente. Se noi ci riferiamo ora alla tavola del Menleeff poniamo mente che le forme di combinazioni *tipiche*, cioè definite per numero e carattere dei derivati che ha un elemento al di sotto della forma limite sono sempre con la medesima in relazione semplice (se essa è dispari son dispari, se è pari son pari) per es.: l'azoto è mono, tri, pentavalente; lo zolfo è bi, tetra, esavalente; il cloro è mono, tri, penta, eptavalente etc.); invece vediamo che quest'altre forme a funzione metallica (se in combinazioni con l'idrogeno o con gruppi elettropositivi) o a funzione inerte se in combinazioni con l'ossigeno sono intermedie tra quelle fondamentali. Così nella serie dell'azoto che ha perfettamente definite le forme:

$$NX, \qquad NX^3, \qquad NX^5$$

intervengono la NX^2 (con l'NO) e l'NX^4 (con l'NO^2 e l'NH^4) le quali oltrechè non si mantengono nelle doppie trasformazioni (scindendosi per es. l' NO^2 in acido nitroso e nitrico) cioè non hanno diretti derivati, spesso entrano intere in speciali combinazioni caratteristiche. Forse c' è una relazione tra le combinazioni ammoniacali in cui il tipo ammonio giuoca di una grande importanza e alcune speciali combinazioni in cui entrano l'NO e l'NO^2.

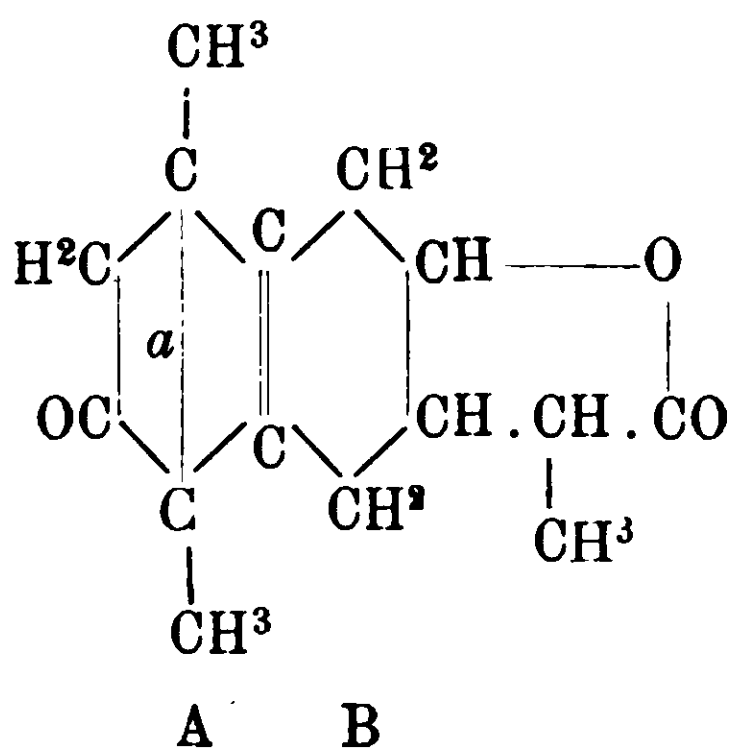
Laboratorio di Chimica, R.ª Scuola Ingegneri, Roma.

Pernitroso-santonina e suoi derivati;

nota di L. FRANCESCONI e O. ANGELUCCI.

(*Giunta il 12 luglio 1901*).

La santonina contiene nella sua molecola il gruppo $CH^2 — CO$ unito per semplice legame a due atomi di carbonio e che fa parte di due nuclei, uno tetrametilenico *a* e l'altro esametilenico non saturo A.



Questo gruppo è dimostrato:

1.° Dall'esistenza della *santonina ossima* e sua trasformazione in *santoninammina* e quindi in *iposantonina* e successiva demolizione di questa ad acido p. *dimetilftalico* (1).

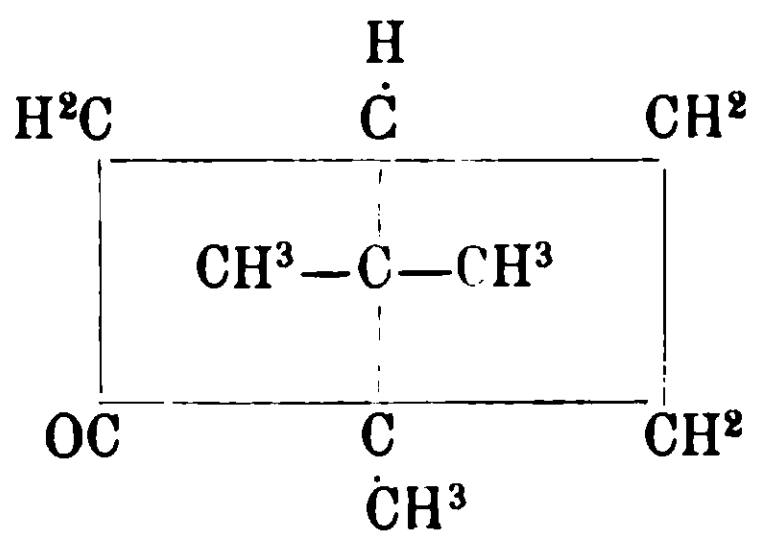
2.° Dalla trasformazione della santonina nel composto *desmotropico;* riduzione di questo ad acido *santonoso* e successiva scissione in p. *dimetilnaftol* ed acido *propionico* (2).

Il composto desmotropico dimostra anche l'esistenza simultanea del doppio legame tra i nuclei A e B e del legame in posizione para, per i quali la molecola ha una certa tendenza a chiudere questo nucleo A a nucleo aromatico; tendenza che si esplica tutte

(1) G. Gucci e G. Grassi Cristaldi, Gazz. Chim., vol. XXII, par. I, pag. I.

(2) S. Cannizzaro, Gazz. Chim., XIII, pag. 885. A. Androocci, Gazz. Chim. XXV, par. I, pag. 452.

volte che la molecola si mette in condizione di formare io essa il terzo doppio legame necessario. Esiste pure nella canfora



Canfora

il medesimo gruppo CH^2—CO unito per semplice legame a due atomi di carbonio e facente parte di due nuclei: uno pentametilenico, l'altro esametilenico.

Questa coincidenza non porta naturalmente con sè che debba essere uguale il comportamento delle due sostanze quando si facciano delle reazioni su questo gruppo. Anzi, la molecola della canfora risultante dalla fusione di due nuclei metilenici saturi, non può per semplice trasposizione molecolare, formare nucleo aromatico e per conseguenza dare il composto desmotropico; ma è evidente che la canfora oltrechè nella forma chetonica: CO—CH^2 può anche reagire simultaneamente a differenza della santonina, nella forma tautomerica enolica: CH=COH.

È duopo inoltre notare che la molecola della santonina si trova in equilibrio molto più instabile che quella della canfora, e ciò principalmente per la presenza del doppio legame tra i due nuclei A.B. Si possono ottenere, di fatti, da essa con reazioni blande e con resa quantitativa per semplice trasposizione molecolare o per aggiunta degli elementi dell'acqua, composti di tipo assolutamente diverso e più stabile.

1.° La desmotroposantonina nella quale il nucleo esametilenico non saturo divenendo aromatico fa prendere alla sostanza il comportamento di un naftol (1).

2.° L'acido foto-santonico (2) per idrolisi in soluzione acetica od alcoolica sotto l'azione della luce.

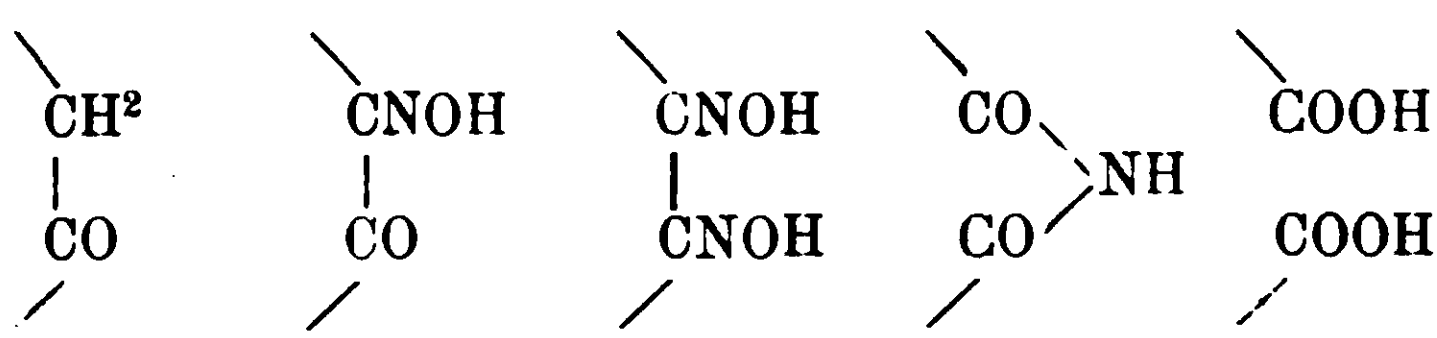
(1) Andreocci, Gazz. Chim., 22, p. 1.

(2) Cannizzaro e Gucci, Gazz. Chim., 23, a. 286.

3.° L'acido santonico [1] per azione degli alcali, nel quale per spostamento del doppio legame il suddetto nucleo diviene esametilenico saturo.

Ci sembrò di un certo interesse fare uno studio comparativo della santonina con la canfora, estendendo alla prima alcune reazioni già fatte sulla seconda prendendo di mira il gruppo $CH^2—CO$ comune ad entrambe. Volevamo vedere se si giungesse a risultati analoghi o differenti ed in quest' ultimo caso se le formolo di struttura adottate fossero o no in grado di darne l' interpretazione. Il gruppo $CH^2 — CO$ della canfora ha dato origine ad una numerosa serie di interessanti composti: coli' idrossilamina si è ottenuta la canforossima [2] e per azione dell' acido nitroso su questa sostanza la pernitroso canfora di costituzione ancora dubbia. Con acido nitroso, l' isonitrosocanfora e da questa le quattro diossime stereoisomere per azione dell'idrossilamina [3].

Abbiamo incominciato, pertanto, dal tentare la preparazione dell'isonitroso santonina dalla quale si sarebbe potuto ottenere la diossima e per mezzo dell'immide, l'acido bicarbossilico della santonina non ancora conosciuto, come dall'isonitrosocanfora si ottiene l'acido canforico [4].



L' isonitroso santonina non fu potuta ottenere malgrado che si facessero numerosi tentativi; si ottenne soltanto, non ricercato, un prodotto di addizione: *la diclorosantonina* ($C^{15}H^{18}O^2Cl^2$).

Si fece quindi reagire l' acido nitroso sulla santoninossima e se ne ottenne un composto analogo a quello che dalla canforossima ottennero Angeli e Rimini e che per analogia si chiamerà *pernitrososantonina* [5].

(1) Francesconi, Gazz. Chim., 29, 2.

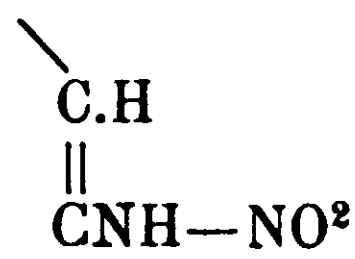
(2) Manasse B., 26, 243.

(3) Id. pag. 243.

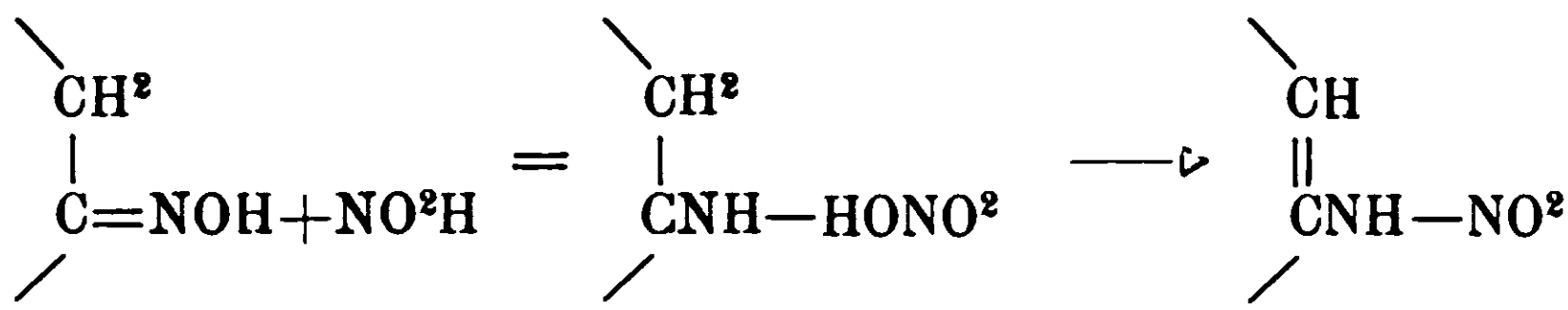
(4) Id. pag. 241.

(5) Gazz. Chim. Ital., vol. 26, pag. 29, 45, 228, 517, 502; vol. 28, pag. 11 — Berichte, 28, pag. 1077, 1079.

La formola di struttura delle *pernitroso* è stata oggetto di una polemica fra Tiemann ed Angeli. Il primo ammetteva la formola



interpetrandone la formazione dalla canforossima per una trasposizione molecolare con successiva eliminazione di acqua da un nitrito ipotetico dell'ossima:



Egli basava la sua formela sulla nota reazione di Liebermann e sul fatto che si ottengono simultaneamente il nitrato di canferimmina (da cui si rigenera la canfora) e la pernitrosocanfora. Angeli combatte questa formola basandosi sui fatti seguenti:

1.° La reazione di Liebermann non è ben netta;

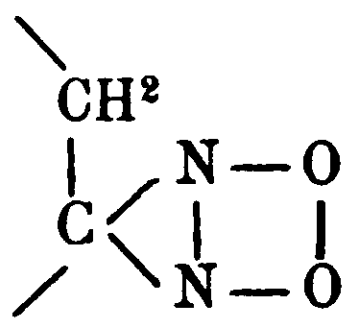
2.° La pernitroso non si ottiene dalla canferimina;

3.° La pernitroso è stabile al permanganato potassico e perciò non può contenere doppio legame;

4.° La pernitroso non reagisce col diazometano come le nitramine (reazione di Pechmann);

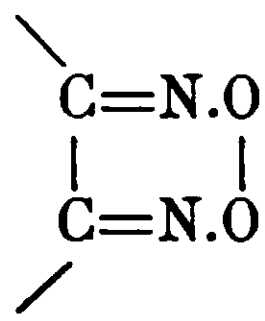
5.° Ridotta non dà idrazina.

Angeli, pur non pronunciandosi definitivamente, ammette come possibili diverse formole delle quali preferisce la segnente:



pernitrosocanfora

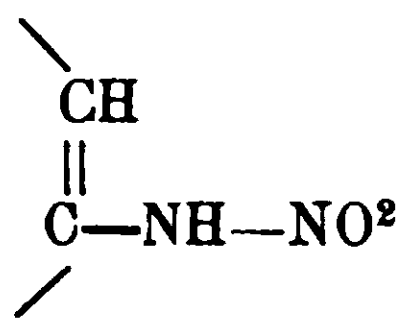
che avvicina la pernitrosocanfora ai perossidi delle gliossime per



perossido delle gliossime

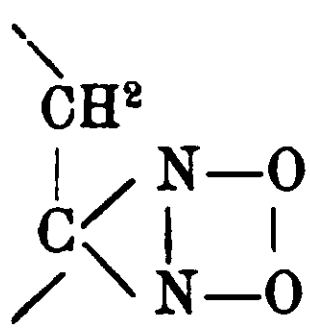
la comune stabilità al permanganato e la reazione negativa con il diazometano.

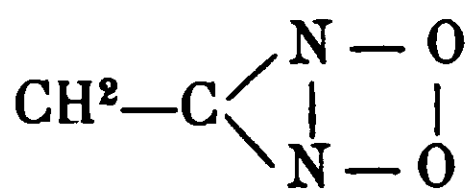
La pernitrososantonina presenta i caratteri dei pernitroso composti, di dare una colorazione verde-azzurra col reattivo di Liebermann e di svolgere protossido di azoto con gli acidi e con gli alcali; si è potuto inoltre constatare un'attitudine singolare a reagire colla idrazina e colla semicarbazide, più facilmente del composto chetonico, svolgendo N^2O e dando origine alla *santoninidrazide* e al *santonin-semicarbazone* (1). Inoltre con la potassa, l'ammoniaca e gli acidi concentrati riproduce la santonina. Questi fatti escludono definitivamente la formola di Tiemann per le pernitroso; poichè un composto della formula:



dovrebbe condurre alla desmotropo-santonina e non alla santonina.

E venendo ora a considerare la formola preferita da Angeli (2)



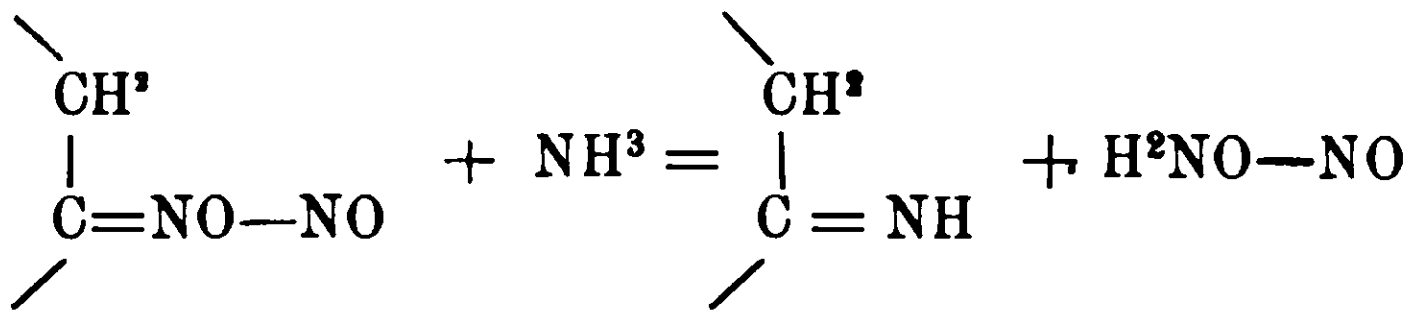


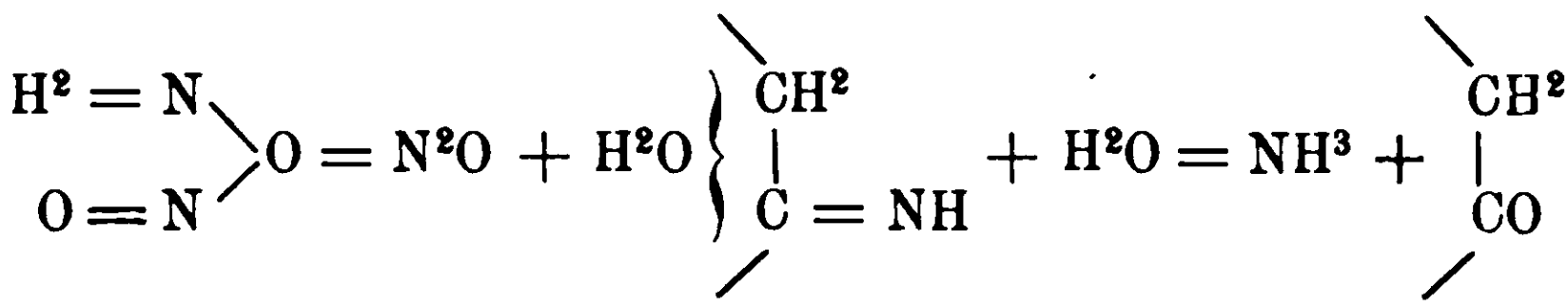
ci sembra che non vi siano dati sufficienti per dimostrarla e che l'altra: $CH^2—C=NO—N=O$ che rappresenta la pernitroso come una nitrososssima, interpetri più facilmente la sua decomposizione in chetone e protossido di azoto, per azione degli acidi nella pernitrosocanfora e degli acidi e degli alcali nella pernitrososantonina.

(1) Questi composti non si sono ottenuti direttamente dalla santonina con esperienze comparative.

(2) Gazz. Chim. 28, 11 a.

Difatti, ammettendo semplicemente una idrolisi si avrebbero le seguenti trasformazioni:





Si otterrebbe cioè il chetone primitivo per azione dell'acqua sul composto imminico intermedio, e il protossido d'azoto per eliminazione intermolecolare di acqua dalla nitroso idrossilamina.

Parte sperimentale.

Pernitrosantonina.

Dopo aver fatto moltissimi tentativi per preparare l'isonitrososantonina, incominciando col metterci in quelle condizioni in cui si ottiene l'isonitrosocanfora, ed avendo sempre risultati negativi, si cercò di preparare il composto pernitroso applicando dapprima il metodo di Angeli e Rimini per la pernitrosocanfora, consistente nel far reagire il nitrito sodico sulla canforossima in soluzione acetica. Non ottenendo però alcun risultato si fece reagire la santonina ossima col nitrito di amile e si potè ottenere facilmente la pernitrososantonina operando nelle condizioni seguenti:

A grammi dieci circa di santonina ossima pura si aggiungono 50 cm.^{3} di nitrito di amile in un palloncino e si riscalda a b. m. a ricadere. L'ossima si discioglie con viva reazione svolgendo NO^2 e comunicando al liquido una colorazione rosso-bruna che sparisce, continuando il riscaldamento, per divenire giallo-aranciata.

Si distilla poi nel vuoto la maggior parte del solvente, si riprende il residuo sciropposo con poco etere acetico ed etere e si mette a svaporare lentamente in una capsula.

Dopo poco tempo si separa il prodotto in cristallini di color giallo che si purificano con ripetute cristallizzazioni dall'etere acetico. La pernitroso santonina è una sostanza di color giallo pallido, cristallizza in aghi, fonde a 190° con decomposizione. Riscaldata sopra una lamina di platino deflagra.

È facilmente solubile nel cloroformio, etere acetico, acetone ed alcool; poco solubile nell'etere, quasi insolubile nell'acqua. L'analisi ha dato i resultati seguenti:

	Sostanza gr.:	CO^2	H^2O
1.°	0,2394	0,5460	0,1468
2.°	0,3564	0,8077	0,2410
3.°	0,2922	0,6636	0,1896
4°.	0,3518	0,8174	0,2124

Gr. 0,2684 hanno dato cm.^{3} 24 di azoto t. 14 p. 748 da cui per $C^{15}H^{18}N^2O^4$.

	calcolato	trovato			
		I	II	III	IV
C	62,06	62,19	60,38	61,93	63,39
H	6,20	6,81	7,51	7,21	6,77
N	9,66		10,35		

In soluzione cloroformica devia a destra il piano di polarizzazione della luce: colla concentrazione 1,2056 $^0/_0$ da una deviazione di $+ 4^0,54$ in un tubo lungo 220 mm. da cui:

$$\alpha_{(d)} = + 169,62$$

La pernitroso santonina è insolubile negli acidi diluiti. Riscaldata per lungo tempo con acido cloridrico diluito si mantiene inalterata mentre l'ossima si decompone facilmente in santonina e idrossilamina. Con acido solforico concentrato si carbonizza con sviluppo di gaz; col reattivo di Liebermann dà una colorazione verde-bleu, mentre l'ossima non dà alcuna colorazione. Con HCl uto e con KOH si decompone dando santonina ed N^2O.

Azione dell'idrazina sulla pernitrososantonina.

Santonina idrazina $(C^{15}H^{18}O^2N)^2$. Si prepara questa sostanza aggiungendo alla soluzione alcoolica della pernitrososantonina una soluzione acquosa di solfato di idrazina (in leggiero eccesso sul calcolato per una molecola) e poi del carbonato di calcio precipitato. Si riscalda a b. m. a ricadere, per un'ora circa, finchè si osserva svolgimento di gas (1).

Si filtra la soluzione lavando con alcool bollente il residuo solido e si svapora la soluzione acquosa-alcoolica. Si ottiene così una sostanza gialla, cristallina, che si purifica disciogliendola in etere acetico da cui cristallizza in piccoli ottaedri dimetrici. Fonde a 254° con decomposizione. Il rendimento è quantitativo.

La santoninidrazide è solubile facilmente nell'alcool, etere acetico, cloroformio, poco nell'etere. L'analisi ha dato i risultati seguenti :

Gr. 0,2982 hanno dato cm.^{3} di azoto, t. 15, p. 767.

Gr. 0,3466 hanno dato gr. 0,2364 di H^2O e gr. 0,9346 di CO^2 da cui per $(C^{15}H^{18}NO)^2$.

	trovato	calcolato
C %	73,77	73,53
H „	7,37	7,58
N „	5,73	5,94

Trattata con acido cloridrico si decompone in santonina e idrazina : La prima fu riconosciuta dal punto di fusione ed altri caratteri fisici e dall'ingiallimento prodotto dalla luce; la seconda dalla riduzione del liquido di Fehling.

(1) Il gas che si svolge è un miscuglio di anidride carbonica e protossido di azoto. Per identificare quest'ultimo si condusse l'esperienza nel modo seguente : sostituita l'aria contenuta nell'apparecchio con anidride carbonica si raccolsero i gas della reazione in una campanella graduata contenente del mercurio ed una soluzione di idrato potassico. Terminata la reazione e cacciato di nuovo tutto il gas con anidride carbonica se ne misurò il volume. Da gr. 0,5 di pernitroso santonina si ottennero cm.^{3} 32 circa di N^2O, cioè la quantità calcolata. Il protossido di azoto si riconobbe immergendo nella campanella un fuscellino di legno igniscente che tosto si riaccese.

Azione della semicarbazide sulla pernitrososantonina.

Santoninsemicarbazone ($C^{16}H^{21}O^3N^3$).

Per ottenere il semicarbazone non si può seguire lo stesso metodo col quale si prepara l'idrazide. Adoperando infatti il carbonato di calcio per liberare la base dal suo cloridrato, si ottiene una sostanza gialla i di cui caratteri fisici e chimici dimostrano essere l'idrazide sopra descritta. Evidentemente il carbonato di calcio decompone la semicarbazide formando idrazina, la quale reagisce poi colla pernitrososantonina.

Venne fatta perciò questa preparazione sciogliendo la pernitrososantonina nell'alcool ed aggiungendo un po' più di una molecolá di cloridrato di semicarbazide ed acetato sodico solidi.

La reazione si compie in circa mezz' ora riscaldando a b. m. a ricadere. Il liquido giallognolo che si ottiene si versa in una capsula e si lascia evaporare a b. m. Aggiungendo acqua si ottiene una sostanza resinosa che venne separata, seccata e poi disciolta nel benzolo. Con questo solvente si è potuto ottenere, cristallizato il semicarbazone, che si purifica cristallizzandolo nuovamente dall'etere acetico. È una sostanza quasi bianca, solubile nell' etere acetico, nell'alcool, poco nel benzolo e nell'etere. Fonde a 232^0 decomponendosi. La determinazione di azoto ha dato i seguenti risultati:

Gr. 0,2334 di sostanza hanno dato cm.^{3} 28 di azoto, t. 19,5 p. 757,4
calcolato per $C^{15}H^{21}N^3O^3$ 13,86, trovato 13,76.

Azione dell'ammoniaca.

Disciogliendo a caldo la pernitroso nell' ammoniaca acquosa si ottiene una sostanza rossa, dalla quale, seguitando il riscaldamento, si genera una sostanza bianca fusibile a 171^0 nella quale si riconobbe la santonina. Per afferrare il composto intermedio si fece passare una corrente di ammoniaca in una soluzione alcoolica di pernitroso santonina. Il prodotto rosso che si ottiene non è stato possibile di purificarlo perchè si decompone cristallizzandolo. Fonde tra 160^0 e 170^0 e contiene azoto: 4,62 $^0/_0$ mentre per l'imina il calcolato sarebbe 5,75 $^0/_0$.

Diclorosantonina.

Si preparò la quantità considerevole di cloruro di nitrosile, che fu necessaria per la reazione, servendoci del metodo di Gay Lussac, cioè per unione diretta dei componenti, mescolandoli insieme in proporzione di un volume di cloro e due di biossido di azoto [1]. Si distillava direttamente il cloruro di nitrosile in un tubo contenente la santonina solida, raffreddato con un miscuglio di neve e sale, sino a discioglierla completamente. Appena incominciava lo sviluppo di ossido d'azoto si versava la soluzione in un'ampia capsula lasciando evaporare l'eccesso di cloruro di nitrosile.

La massa solida grigiastra ottenuta, si faceva cristallizzare dall'etere acetico.

La dicloro santonina è una sostanza bianca, cristallizza in prismi rombici e fonde a 160° con decomposizione. È solubile nell'alcool, cloroformio ed etere acetico. Poco nell'etere, quasi insolubile nell'acqua.

All'analisi ha dato i seguenti risultati:

Gr. 0,2128 di sostanza hanno dato gr. 0,1910 di Ag.Cl.

Sostanza gr. 0,4088 hanno dato CO^2 gr. 0,8418 e gr. 0,2168 di H^2O, da cui per $C^{15}H^{18}O^3Cl^2$.

	calcolato	trovato
C	56,78	56,18
H	5,67	5,60
Cl	22,31	22,10

Da questa analisi possiamo dedurre che si tratti di un composto di addizione.

Devia a destra il piano di polarizzazione della luce.

[1] Per rendere la combinazione immediata ed il metodo pratico fu trovato conveniente far passare i due gaz umidi attraverso un tubo contenente del carbone animale spugnoso. Questo metodo fu già ideato dal Paternò per la preparazione del cloruro di carbonile. Il carbone, durante la combinazione, si riscalda spontaneamente fino alla temperatura di 30° ed allora la reazione ò completa e si può, in poco tempo, ottenere una considerevole quantità di cloruro di nitrosile.

Con questo perfezionamento il metodo è molto adatto per una esperienza dimostrativa di corso.

Una derminazione fatta in soluzione cloroformica ha dato questi risultati: Lunghezza del tubo mm. 220, concentrazione 1,4632 per $^0/_0$, deviazione $7^0,475$.

$$(\alpha)_d = 230,08$$

Prodotti clorurati della santonina furono già ottenuti da Heldt e da Sestini; il primo facendo agire clorato di potassio ed acido cloridrico sulla santonina sembra che abbia ottenuto un prodotto di sostituzione ($C^{15}H^{16}O^3Cl^2$).

Il secondo, per l'azione del cloro, la *mono*, *bi*, e *tricloro santonina*.

La descrizione incompleta di questi prodotti non mi ha permesso di fare un confronto col composto da me ottenuto. Credo però che esso sia diverso da quelli già preparati dai suddetti autori. Tanto più che le analisi di Heldt corrispondono ad un prodotto di sostituzione, mentre il Sestini si limita a farne la determinazione di cloro, tacendone le proprietà fisiche.

Roma — Istituto Chimico della R.ª Università.

Intorno agli ossicloruri di mercurio;

nota di N. TARUGI.

Roucher [1] e Thümmel [2], salvo errore, furono i primi a portare un contributo alla conoscenza degli ossicloruri di mercurio, studiando i composti che si formano sia quando si faccia reagire sopra una soluzione di cloruro mercurico dell'ossido mercurico, sia quando si precipiti incompletamente mediante carbonati neutri una soluzione di cloruro, sia che si faccia agire il cloro sull'ossido di mercurio oppure si tratti il mercurio metallico o una soluzione di sublimato con acido ipocloroso.

Roucher [3] sciogliendo ad ebollizione in una soluzione di cloruro mercurico dell'ossido di mercurio osservò che nel raffreddamento a 60° si separa un miscuglio di varii ossicloruri; ma che tra 40°-50° si separa quasi esclusivamente un ossicloruro dalla formula $2HgCl^2.HgO$ misto a cristalli di cloruro mercurico che possono esser separati mediante lavaggi con alcool assoluto.

Thümmel [4] invece ottiene lo stesso ossicloruro ($2HgCl^2.HgO$) facendo reagire a bagno maria una parte di ossido rosso di mercurio sopra 10 parti di cloruro sciolto in 60 parti d'acqua. Quest'ossicloruro si presenta in cristalli sottili bianchi con striature giallastre.

Ora io ho ripetuto ambedue i metodi attenendomi strettamente alle prescrizioni degli autori e non sono riuscito mai ad ottenere un prodotto, per quanto cristallino e con tutti i caratteri fisici e chimici descritti dagli autori, identico e d'una composizione costante e le determinazioni, di cloro hanno dato delle cifre oscillanti tra 16 % a 21 % di cloro e non una volta in dieci preparazioni differenti eseguite nelle stesse condizioni, abbiamo ottenuto una cifra che si avvicinasse al 18,73 % quantità di cloro corrispondenti all'ossicloruro di mercurio $2HgCl^2.HgO$.

(1) Roucher, A. ch. [3], 27, 358.
(2) Thümmel, A. P., 227, 589.
(3) Roucher, C. r. 19, 773.
(4) Thümmel, A. P., 227, 589.

Nella letteratura chimica si trova descritto pure un altro ossicloruro $HgCl^2.2HgO$ che si presenterebbe sotto modificazioni differenti dipendenti dal metodo preparatorio, precipitando dieci volumi d'una soluzione satura a 15^0 di sublimato con un volume di una soluzione satura e fredda di carbonato potassico s'ottiene un composto rosso che dopo rapida filtrazione e breve lavaggio è asciugato prima sull'acido solforico e poi a 140^0 secondo Millon (1) questo composto sarebbe l'ossioloruro di mercurio $HgCl^2.2HgO$ nella sua modificazione rossa ed un composto identico sempre secondo i lavori tanto di Millon (2) che di Thümmel (3) si formerebbe variando pure le proporzioni tra il cloruro mercurico e la soluzione di bicarbonato, facendo cioè agire un volume di soluzione satura di bicarbonato potassico con 3-4 volumi di soluzione pure satura a 15^0 di sublimato e lasciando lungamente riposare; si forma così un composto giallo che per frequenti scotimenti si convertirebbe nell'ossicloruro di mercurio $HgCl^2.2HgO$ ora cristallino, ora amorfo di colore rosso tendente al violaceo, mentre secondo i citati autori s'otterrebbe sempre cristallizzato in piccole tavole e d'una composizione fissa e corrispondente alla formula data [$HgCl^2.2HgO$] quando si faccia agire su d'un volume di soluzione di sublimato due volumi di soluzione di bicarbonato.

Viceversa facendo bollire dell'ossido rosso di mercurio con soluzione acquosa di sublimato (4) o per azione dell'acqua di cloro sull'ossido giallo (5) o anche per semplice precipitazione di 3 volumi d'una soluzione satura a 15^0 di sublimato con un volume d'una soluzione satura e fredda di bicarbonato s'ottiene un composto nero che osservato al microscopio si presenta in tavole rombiche che per sfregamento si trasforma in una polvere rosso-scura. Tutti i citati sperimentatori sono concordi nell'assegnare a questo composto la formula $HgCl^2.HgO$ e nel ritenerlo come una modificazione dell'ossicloruro precedente riconoscibile dalla sua diversità di colore.

(1) Millon, loc. cit.
(2) " "
(3) Thümmel, loc. cit.
(4) Donovan, Ann. Phil., 14, 241-321.
Grouvelle, A. ch. 17, 42.
Roucher, loc. cit.
Philips., Phil. Mag. 7, 130.
(5) Thanlow, I. pr. 31, 370.

Dopo numerose e pazienti ricerche, ripetendo tutta la parte sperimentale degli autori che hanno trattato simile questione, sono riuscito ancora io, mettendomi nell'identiche condizioni, ad ottenere questo composto nelle sue due modificazioni rossa e nera; però i risultati analitici ottenuti m'hanno persuaso di trattarsi ancora in questo caso di miscugli di varii ossicloruri piuttostochè di vere combinazioni.

Composto nero		Composto rosso		Calc. per $HgCl^2.2HgO$
1.ª Det. Cl % 8,6	Media 10,77 %	11,3	Media 10,33	10,09 % Cl
2.ª „ „ 12,5		13,1		
3.ª „ „ 14,0		8,0		
4.ª „ „ 7,5		8,5		
5.ª „ „ 11,2		11,0		

Ciascuna cifra analitica è stata ottenuta da composti provenienti da cinque preparazioni distinte ma condotte in modo assolutamente identico e i prodotti analizzati presentavano sempre i medesimi caratteri sia pel colore, sia per la forma cristallina, in modo da poterli considerare dal punto di vista fisico realmente analoghi; ma le percentuali riportate mostrano evidentemente e senza discussione che la costanza di combinazione chimica non esiste e se dalle cinque determinazioni ne viene una media di 10,77 % di Cl [pel composto nero] e di 10,38 % Cl (per quello rosso), medie assai vicine al calcolato [10,09] ciò deve esser ritenuto come una pura e semplice casualità e si può perciò concludere che il vero ossicloruro $HgCl^2.2HgO$ riportato nella letteratura chimica non è stato ancora preparato.

Sotto tre stati differenti, cioè rosso mattone amorfo, giallo amorfo, e giallo cristallino esisterebbe pure l'ossicloruro $HgCl^2.3HgO$.

L'ossicloruro [$HgCl^2.3HgO$] rosso mattone amorfo (1) si formerebbe ogni qualvolta si precipita con soda o potassa caustica, a caldo, una soluzione di cloruro mercurico; oppure precipitando con soda caustica una soluzione di sublimato cui sia aggiunto del cloruro di sodio (2); oppure aggiungendo goccia a goccia una solu-

(1) Grouvelle, A. ch. 17, 42.
(2) Voit, A. 104, 351.

zione di carbonato sodico su d'un grande eccesso d'una soluzione di cloruro mercurico bollente (1).

L'ossicloruro [$HgCl^2.3HgO$] giallo amorfo si formerebbe in diverse condizioni; così facendo bollire brevemente una soluziono satura a 15° di sublimato con ossido giallo di mercurio; per ebollizione prolungata si formerebbe un composto nero miscuglio di varii ossicloruri e di cui ci siamo occupati parlando appunto del preteso ossicloruro [$HgCl^2.2HgO$] nella sua modificazione nera. Questo ossicloruro si formerebbe ancora lasciando per molto tempo in riposo dell'ossido giallo con soluzione di cloruro mercurico oppure facendo reagire tre molecole d'ossido giallo con una molecola di soluzione alcoolica di sublimato.

Facendo reagire invece a volumi uguali soluzioni sature a 15° di cloruro mercurico e bicarbonato potassico si formano dei cristalli gialli-oro splendenti ritenuti finadesso come una terza modificazione dell'ossicloruro $HgCl^2.3HgO$.

Indubbiamente nelle condizioni accennate si formano i composti descritti e a piacere si può preparare o quello rosso-mattone o il giallo amorfo o il cristallino apparendo nei caratteri fisici sempre identici; però i sisultati analitici avuti son ben lontani da far ritenere questi composti identici tra loro nella composizione chimica e corrispondenti alla formula $HgCl^2.3HgO$.

	Rosso mattone	Giallo amorfo	Giallo cristallino	Calc. $HgCl^2.3HgO$
1.ª prep. Cl %	8,1	2,9	7,9	
2.ª „ „	6,3	4,3	9,1	
3.ª „ „	4,1	3,8	4,4	7,72
4.ª „ „	5,2	5,7	5,9	
5.ª „ „	3,6	6,2	3,8	

Perciò anche questi ossicloruri debbono esser considerati come miscugli difficilmente separabili fra loro e non rappresentabili da alcuna formula teorica.

Nella letteratura chimica si trova pure descritto sotto tre stati differenti, stato bruno cristallizzato, bruno amorfo e nero cristallizzato un'altro ossicloruro espresso dalla formula $HgCl^2.4HgO$.

Il composto bruno cristallizzato si formerebbe secondo Millon (2)

(1) Millon, A. P. 227, 589.
(2) Loco cit.

quando un volume di soluzione satura a 15° di sublimato reagisce con due fino a sei volumi di soluzione parimente satura di bicarbonato potassico; si formerebbe facendo bollire l'acque madri da cui fu separato il ritenuto composto $HgCl^2.3HgO$ (rosso mattone) e dall'acque madri pure da cui furono separate le due modificazioni del composto considerate finadesso come l'ossicloruro di mercurio $HgCl^2.2H^3O$ Roucher e Thümmel (1) lo preparerebbero agitando lungamente dell' ossido rosso con soluzione satura di sublimato. Un processo abbastanza pratico secondo l'indicazione di Soubeiran (2) per preparare questo ossicloruro, sarebbe quello di aggiungere alla mescolanza di due soluzioni di un sublimato e di cloruro sodico, una soluzione di carbonato o di bicarbonato alcalino.

Decomponendo con acqua bollente il composto rosso cui si attribuisce la formula $HgCl^2.2HgO$ oppure quello rosso ritenuto per l'ossicloruro $HgCl^2.3HgO$ s'otterrebbe un corpo bruno amorfo che secondo gli autori ultimi citati sarebbe una modificazione dell'ossicloruro di mercurio $HgCl^2.4HgO$, che si formerebbe pure secondo i lavori di Thümmel (3) precipitando una soluzione satura di sublimato con trenta o quarauta volte il proprio volume d' altra soluzione satura di un carbonato alcalino.

L'ossicloruro $HgCl^2.4HgO$ nero cristallizzato s'avrebbe agitando circa gr. 30 d' ossido rosso di mercurio con 20 cm.^{3} di soluzione fredda e satura di sublimato e rinnuovando frequentemente il liquido.

Lo studio di quest'ultimo ossicloruro di mercurio è stato ancora più incerto di tutti gli altri, giacchè per quanto mi sia tenuto alle prescrizioni date, non posso confermare, come per i precedenti, neppure il fatto d'avere ottenuto, per ogni data preparazione, un prodottò identico nei caratteri fisici e macroscopici sebbene per cinque volte abbia cercato di preparare ciascuna delle tre modificazioni accennate. I risultati analitici poi sono riusciti così lontani tra loro e dal calcolato da ritenere perfino inutile il riportarli.

Occupandomi d' altro studio, ho avuto occasione indirettamente

(1) Loc. cit.
(2) Soubeiran, I. Ph., 16, 662.
(3) Thümmel, A. P. 227, 589.

di preparare tre ossicloruri di mercurio i primi, find'ora di vera e costante composizione chimica.

Il metodo preparatorio è semplicissimo e salva la diversità di concentrazione della soluzione di cloruro mercurico è a comune per i tre ossicloruri.

Il primo ossicloruro $HgCl^2.3HgO$ si forma gettando dei piccoli cubi di marmo statuario perfettamente bianco e di struttura saccaroide in una soluzione satura a 15^0 di sublimato corrosivo. Dopo un riposo di 15 o 20 giorni, lasciando il recipiente all'azione della luce diffusa, si vedranno spuntare sull'angulosità dei pezzetti di marmo dei piccoli cristallini gialli microscopici che col tempo divengono sempre più grossi e numerosi da ricoprire poi tutto il pezzetto di marmo e da costruire delle vere geminazioni meravigliose.

Meccanicamente raccolti questi cristalli vengono ripetutamente lavati con acqua distillata fino ad eliminazione completa di tracce di sublimato e di cloruro di calcio poscia asciugati nel vuoto e analizzati.

Sost. gr. 0,4721 dettero gr. 0,1348 di AgCl = 7,8 % Cl 5 determinazioni volùmetriche eseguite.

Sopra cristalli provenienti da preparazioni diverse dettero:

trovato			calcolato
1.ª Cl % 7,71			
2.ª „ 7,58			
3.ª „ 7,60	Media 7,66		Cl % 7,72
4.ª „ 7,81			
5.ª „ 7,62			

È l'ossicloruro di mercurio $HgCl^2.3HgO$.

Fatto bollire con acqua si decompone in cloruro mercurico e ossido; nello stesso modo agiscono il carbonato, l'idrato di sodio e il riscaldamento a secco. L'acido nitrico diluito a freddo non lo scioglie, ma lo converte in una polvere bianca amorfa difficilmente purificabile.

Se la soluzione satura di cloruro mercurico viene diluita col doppio del suo volume d'acqua distillata e poi si espone nell'iden-

tiche condizioni per il caso antecedente : dopo quindici o venti giorni appariranno sui pezzetti di marmo dei cristallini minutissimi neri disposti perpendicolarmente che possono raggiungere la lunghezza anche d'un centimetro. Raccolti, lavati e seccati hanno dato.

Analisi :

Gr. 0,3264 sost., gr. 0,1330 di AgCl = Cl % 10,07.

In quattro determinazioni volumetriche eseguite sopra prodotti di varie preparazioni s'e avuto.

					Calcolato $HgCl^2.2HgO$
nella 1.ª	una percentuale di cloro di		9,98	Media 10,11	Cl % 10,09
„ 2.ª	„	„	„ 10,01		
„ 3.ª	„	„	„ 10,42		
„ 4.ª	„	„	„ 10,03		

È l'ossicloruro di mercurio $HgCl^2 . 2HgO$

Le proprietà chimiche sono identiche a quello precedente.

Se ad un volume di soluzione satura a 15° di cloruro mercurico s'aggiungono 3 volumi d'acqua distillata e poscia come nei due casi precedenti vi si fanno cadere dei cubetti di marmo; dopo lo spazio di tempo sopraccennato non si vedranno apparire nè cristalli gialli nè neri; ma invece dei sottilissimi filamenti d'un colore rosso dorato che moltiplicandosi in seguito, si dispongono sopra i pezzetti di marmo come maravigliose foglie di felci, però queste delicate incrostazioni possono essere meccanicamente raccolte, lavate bene con acqua distillata, asciugate e analizzate.

Gr. 0,2421 dettero gr. 0,1552 di AgCl = 15,85 di Cl %.

Cinque determinazioni volumetriche eseguite sempre sopra cristalli proveniente da preparazioni diverse dettero per risultato:

					Calcolato per $HgCl^2HgO$
la 1.ª	una percentuale di		15,78 di Cloro	Media 15,74	15,88 Cl %
„ 2.ª	„	„	15,42 „		
„ 3.ª	„	„	15,68 „		
„ 4.ª	„	„	15,82 „		
„ 5.ª	„	„	15,84 „		

È l'ossicloruro di mercurio $HgCl^2 . HgO$.

Dal punto di vista chimico quest' ossicloruro ha un comportamento del tutto analogo agli altri due.

Quello che resta oscuro nel meccanismo di queste tre diverse reazioni è l'azione della forma cristallina del marmo, giacchè il carbonato di calcio amorfo, oppure il marmo finamente triturato o il marmo di struttura fine e non saccaroide non danno alcuno degli ossicloruri citati; ma bensì un altro composto di color rosso violaceo che è un miscuglio di varii ossicloruri; ma su questa strana e curiosa influenza della forma cristallina del marmo nella formazione di questi tre diversi ossicloruri intendo quanto prima ritornare sopra.

Luglio 1901 — Istituto di Chimica Farmaceutica R. Università di Pisa.

Velocità di reazione in solventi organici. Scomposizione dell'acido cloro- e bromoacetico con diverse basi in soluzioni alcooliche diverse [1]; nota di A. SCHWEINBERGER.

(*Giunta il 15 luglio 1901*)

Lo studio della saponificazione degli eteri in soluzione alcoolica; intrapreso da G. Gennari [2], allo scopo di confrontare la velocità di saponificazione in soluzione alcoolica con quella in soluzione acquosa e l'azione saponificante degli alcali caustici con quella dei diversi alcoolati; condusse alla constatazione di un fatto assai strano nel comportamento dell'alcool metilico. La soda ed il metilato sodico, sciolti in alcool metilico, hanno un'azione saponificante assai minore che in alcool etilico, anzi la saponificazione in alcool metilico, quasi appena incominciata, si arresta. Questo fatto è assai strano se si pensa che l'alcool metilico dovrebbe accelerare e non mai ritardare le reazioni di saponificazione, risultando chiaramente dai lavori di G. Carrara [3], che l'alcool metilico ha un potere dissociante maggiore dell'etilico.

Anche dai lavori di Lobry de Bruyn e Steger [4], come pure da quelli di Hecht, Conrad e Brückner [5] e ultimamente da un lavoro di Caiola e Cappellini [6], risulterebbe lo strano fatto che nei solventi organici e più precisamente negli alcool si riscontra assai spesso una velocità di reazione minore là dove il grado di dissociazione dedotta in base al potere dissociante del solvente deve essere maggiore. Mai però è stato verificato un arresto di reazione come quello verificato dal Gennari in alcool metilico.

Io ho cercato se per altra via e cioè, adottando qualche reazione speciale e diversa da quelle adottate dai citati sperimentatori si

(1) Estratto dalla tesi di laurea in Chimica generale.

(2) Gennari. Gazz. chim. ital. 1896, parte I, pag. 281.

(3) Carrara. Gazs. chim. ital. 1896 parte I, pag. 119.

(4) Lobry de Bruyn e Steger. Recueil des Travaux chimiques des Pays Bas et de la Belgiqne, voi. 18.

(5) Zeitsch. für phys. Chem. 8, pag. 450; 4. p. 278 e 681; 5, p. 288; 7, p. 274 e 288.

(6) Caiola e Cappellini. Gazz. chim. it. 1900, parte I, pag. 288.

fosse potuto spiegare l'anomalia presentata dall'alcool metilico o se questa si verificasse costantemente.

Il Van't Hoff [1] aveva trovato un caso analogo alla saponificazione degli eteri nell'azione della soda sul cloroacetato sodico. Nella reazione si forma glicolato e cloruro sodico secondo l'equazione:

$$CH_2ClCOONa + NaOH = CH_2OHCOONa + NaCl$$

L'esame di questa reazione fatto in soluzioni acquose dallo Schwab [2] aveva mostrato la perfetta analogia di questa reazione con quella della saponificazione degli eteri.

Io cercai di vedere se per questa via proposta dal Van't Hoff si potesse ovviare all'anomalia presentata dall'alcool metilico o meglio si potesse constatare se l'anomalia stessa dipendesse dal solvente o dalla reazione scelta; in quest'ultimo caso si potrebbe invocare per l'alcool metilico l'ipotesi della formazione di qualche composto d'addizione come è stato verificato dal Claisen nell'azione degli alchilati sodici sulla benzaldeide [3], composto d'addizione che nella reazione proposta dal Van't Hoff si può escludere completamente. Io eseguii le mie esperienze in acqua, alcool etilico e metilico, ma siccome, da esperienze preliminari sull'azione della soda sul monocloroacetato sodico in alcool etilico e metilico, mi risultava che il cloruro sodico che veniva formandosi col procedere della reazione, restava indisciolto e quindi io veniva a mettermi in condizione diversa, non trattandosi più di un miscuglio omogeneo, scelsi invece la reazione che avviene fra le diverse basi soda, potassa, ammoniaca, alcoolati ecc. sul monobromoacetato sodico, invece che sul cloroacetato.

Il Van't Hoff eseguiva le sue esperienze in soluzione acquosa a 100°; non potendo io adottare questa temperatura nel caso degli alcool etilico e metilico, per aver dati più facilmente comparabili scelsi la temperatura di 60°. L'esperienza veniva condotta in questo modo: Preparavo soluzioni di acido bromoacetico e di base di concentrazione tale che la mescolanza di esse conduceva

(1) Van't Hoff. Etudes de dynamque chimique. Amsterdam 1884.

(2) Ihèse de Doctorat Amsterdam, 1883.

(3) Claisen. Berichte, voi. 20, 1887, p. 646.

al rapporto molecolare tra l'acido e la base di 1 : 2; gli alcool che adoperai per le soluzioni furono naturalmente purificati secondo tutte le norme più scrupolose. Le titolazioni della base libera furono sempre fatte con soluzione $\frac{N}{20}$ di acido solforico. Per il calcolo della costante di velocità adoperai la formola del Van't Hoff

$$K = \frac{1}{(t_n - t_2)C_2} \left(\frac{T_2 - T_n}{T_n}\right) \quad \text{dove}$$

t_n è il tempo a cui si fa la titolazione;
t_2 » » la prima titolazione;
C_2 è la concentraziona iniziale;
T_2 il numero di cc. di H_2SO_4 $\frac{N}{20}$ occorsi nella prima titolazione;
T_n il numero di cc. dello stesso acido solforico occorsi nella titolazione al tempo *n*.

Il valore di K fu sempre calcolato non per mezzo della concentrazione iniziale, ma per mezzo di quella osservata al momento della prima titolazione. Riporto nelle seguenti tabelle i risultati ottenuti; i valori di K sono moltiplicati per 10.

Esperienze in acqua a 60°.

Acido bromacetico e soda.

Tempo	cc. H_2SO_4 $^1/_{20}$ norm.	$K = \frac{1}{(t_n - t_2)C_2} \left(\frac{T_2 - T_n}{T_n}\right)$
		$t_2 = 3$ $t_4 = 30$ $C_2 = 0{,}0467$
0	8,1 (calcolati)	—
3	6,7	—
30	6,1	0,78
60	5,55	0,77
90	5,05	0,80
120	4,65	0,80
150	4,25	0,84
180	3,9	0,86
210	3,6	0,89
		Media 0,82

Acido bromoacetico e potassa.

		$t_2 = 3$ $t_n = 15$ $C_2 = 0{,}0509$
0	8,1 (calcolati)	—
3	7,3	—
15	6,8	1,2
30	6,4	1,—
45	6,0	1,—
75	5,4	0,95
105	4,9	0,93
135	4,4	0,98
165	4,2	0,90
195	3,85	0,92
225	3,5	0,95
		Media 0,98

Acido bromacetico ed ammoniaca.

Tempo	cc. H_2SO_4 $^1/_{20}$ norm.	$K = \frac{1}{(t_n - t_2)C_2}\left(\frac{T_2 - T_n}{T_n}\right)$
		$t_2 = 3$ $t_n = 15$ $C_2 = 0{,}0527$
0	8,1 (calcolati)	—
3	7,55	—
15	6,85	1,7
30	5,9	1,9
45	5,—	2,3
60	4,35	2,4
90	3,6	2,4
120	2,9	2,4
150	2,3	2,6
210	1,8	2,9

Esperienze in alcool etilico a 60°.

Acido bromacetico e soda.

		$t_2 = 3$ $T_2 = 6{,}1$ $C_2 = 0{,}0425$
0	8,1 (calcolati)	—
3	6,1	—
10	5,1	0,66
20	4,0	0,72
30	3,25	0,76
40	2,7	0,80
50	2,3	0,82
		Media 0,75

Acido bromacetico e potassa.

Tempo	cc. H_2SO_4 $^1/_{20}$ norm.	$K = \frac{1}{(t_n - t_2)C_2}\left(\frac{T_2 - T_n}{T_n}\right)$
		$t_2 = 3$ $T_2 = 6,4$ $C_2 = 0,0446$
0	8,1 (calcolati)	—
3	6,4	—
15	4,8	0,73
25	4,2	0,65
35	3,2	0,70
45	2,6	0,77
65	2,—	0,69
		Media 0,71

Acido bromacetico e metilato sodico.

		$t_2 = 3$ $T_2 = 7,8$ $C_2 = 0,0544$
0	8,1 (calcolati)	—
3	7,8	—
10	6,95	0,32
20	6,—	0,32
30	5,3	0,32
40	4,7	0,33
55	4,15	0,31
70	3,65	0,31
85	3,25	0,31
115	2,55	0,34
		Media 0,32

Acido bromacetico ed etilato sodico.

)

Tempo	cc. H_2SO_4 $^1/_{20}$ norm.	$K = \frac{1}{(t_n - t_2)C_2}\left(\frac{T_2 - T_n}{T_n}\right)$
		$t_2 = 3$ $T_2 = 7,4$ $C_2 = 0,0516$
0	8,1 (calcolati)	—
3	7,4	—
10	6,6	0,34
20	5,7	0,34
30	5,—	0,34
40	4,4	0,35
55	3,55	0,40
70	3,15	0,39
85	2,75	0,40
115	2,2	0,41
		Media 0,37

Acido bromacetico e propilato sodico.

(Titolazione su 5 cc. di mescolanza) $t_2 = 5$ $T_2 = 3,5$ $C_2 = 0,004856$

0	4,05 (calcolati)	—
5	3,5	—
15	2,8	0,51
20	2,55	0,51
25	2,35	0,50
35	1,95	0,54
50	1,55	0,57
65	1,25	0,61
95	0,95	0,61
		Media 0,55

Acido bromacetico ed ammoniaca.

Tempo	cc. H_2SO_4 $^1/_{20}$ norm.	$K = \frac{1}{(t_n - t_2)C_2}\left(\frac{T_2 - T_n}{T_n}\right)$
		$t_2 = 3$ $T_2 = 7,4$ $C_2 = 0,0516$
0	8,1 (calcolati)	—
3	7,4	—
30	6,8	0,63
45	6,5	0,64
75	5,8	0,73
105	5,2	0,79
165	4,35	0,83
225	3,6	0,90

Esperienze in alcool metilico a 60°.

Acido bromacetico e soda.

		$t_2 = 3$ $T_2 = 7,1$ $C_2 = 0,0495$
0	8,1 (calcolati)	—
3	7,1	—
15	6,8	—
45	6,4	0,52
75	6,—	0,52
105	5,6	0,53
135	5,3	0,53
175	4,9	0,57
205	4,55	0,56
		Media 0,54

Acido bromacetico e potassa.

Tempo	cc. H_2SO_4 $^1/_{20}$ norm.	$K = \frac{1}{(t_n - t_2)C_2}\left(\frac{T_2 - T_n}{T_n}\right)$
		$t_2 = 3$ $T_2 = 7,6$ $C_2 = 0,0548$
0	8,1 (calcolati)	—
3	7,6	—
15	7,3	0,62
30	6,95	0,63
45	6,7	0,58
75	6,1	0,62
105	5,7	0,61
135	5,3	0,60
175	5,—	0,55
205	4,7	0,56
		Media 0,596

Acido bromacetico e metilato sodico.

Titolazione su 5 cc. di mescolanza		$t_2=3$ $T_2=3,7$ $C_2=0,0516$
0	4,05 (calcolati)	—
3	3,7	—
15	3,4	—
55	3,2	0,58
85	3,—	0,55
110	2,75	0,62
140	2,6	0,60
170	2,45	0,50
200	2,3	0,60
		Media 0,59

Acido bromacetico ed etilato sodico.

Tempo	cc. H_2SO_4 $^1/_{20}$ norm.	$K = \frac{1}{(t_n - t_2)C_2} \left(\frac{T_2 - T_n}{T_n}\right)$
	$t_2 = 45$ $T_2 = 7,45$ $C_2 = 0,0520$	
0	8,1 (calcolati)	—
45	7,45	—
75	6,9	0,51
105	6,3	0,58
135	5,9	0,55
165	5,5	0,56
195	5,3	0,52
225	5,—	0,52
		Media 0,54

Acido bromacetico ed ammoniaca.

	$t_2 = 3$ $T_2 = 7,9$ $C_2 = 0,0551$	
0	8,1 (calcolati)	—
3	7,9	—
30	7,2	0,29
90	6,5	0,26
170	5,8	0,31
230	5,1	0,37
290	4,6	0,40
350	—	—

Acido bromacetico e propilato sodico.

Tempo	cc. H_2SO_4 $^1/_{20}$ norm.	$K = \frac{1}{(t_n - t_2)C_2}\left(\frac{T_2 - T_n}{T_n}\right)$
		$t_2 = 20$ $T_2 = 8$ $C_2 = 0{,}0558$
0	8,1 (calcolati)	--
20	8,—	—
40	7,6	0,45
70	7,2	0,40
100	7,—	0,38
140	6,5	0,35
180	6,—	0,37
220	5,4	0,39
		Media 0,39

Esperienza in alcool propilico a 60°.

Acido bromacetico e metilato sodico.

		$t_2 = 4$ $T_2 = 59$ $C_2 = 0{,}0412$
0	8,1 (calcolati)	—
4	5,9	—
10	4,2	1,7
15	3,5	1,9
20	3,—	1,5
25	2,4	1,7
30	2,—	1,8
45	1,6	1,6
55	1,2	1,9
65	0,85	2,4
		Media 1,7

Riporto ora un quadro riassuntivo delle medie di K per i diversi solventi e per le diverse basi:

Esperienze in acqua.

Temperatura 60°

Acido bromacetico e soda	Media delle costanti	K = 0,82
„ „ e potassa	„	„ = 0,98
„ „ ed ammoniaca	„	„ = 2,3

Riguardo all'ammoniaca non si può tirare una media sicura dei valori delle costanti, perchè il bromuro ammonico che si forma col procedere della reazione, esercita un'azione acceleratrice, la quale nel caso di una base debole come l'ammoniaca, si manifesta in modo molto sensibile.

Esperienze in alcool etilico.

Temperatura 60°

Acido bromacetico e soda	Media delle costanti	K = 0,75
„ „ e potassa	„	„ = 0,71
„ „ e metilato sodico	„	„ = 0,32
„ „ ed etilato sodico	„	„ = 0,37
„ „ e propilato sodico	„	„ = 0,55
„ „ ed ammoniaca	„	„ = 0,75

Esperienze in alcool metilico.

Temperatura 60°

Acido bromacetico e soda	Media delle costanti	K = 0,54
„ „ e potassa	„	„ = 0,596
„ „ e metilato	„	„ = 0,59
„ „ ed etilato	„	„ = 0,54
„ „ e propilato	„	„ = 0,39
„ „ ed ammoniaca	„	„ = 0,33

Esperienza in alcool propilico.

Acido bromacetico e metilato	Media delle costanti	K = 1,7

Riassumo nella seguente tabella le medie per tutte le basi e per tutti i solventi.

Solvente	Basi saponificanti soda	potassa	met. sodico	etilato	propilato	ammoniac
acqua	0,82	0,98	—	—	—	2,3
alcool etilico	0,75	0,70	0,32	0,37	0,55	0,75
„ metilico	0,54	0,596	0,59	0,54	0,39	0,326
„ propilico	—	—	1,7	—	—	—

Dai valori ottenuti si ricava che l'alcool metilico si comporta sempre irregolarmente, perchè se in qualche caso accelera la reazione di fronte all'alcool etilico (nei casi del metilato ed etilato sodico), in qualche altro la ritarda (oei casi della soda, potassa, propilato e ammoniaca) il che, come abbiamo già detto, non sarebbe prevedibile. Si osserva anche che in alcool etilico il metilato reagisce con minor energia dell'etilato mentre nei riguardi della dissociazione dovrebbe succedere il contrario, come appunto succede invece in alcool metilico.

Nè si può invocare, come qualcuno vorrebbe, la formazione di alcoolato poichè in questo caso la soda nell'alcool metilico dovrebbe dare gli stessi valori del metilato sodico; invece li dà inferiori. E così pure si potrebbe dire degli alcoolati nei due solventi. Questo comportamento non si può spiegare che invocando una specie di azione chimica tra il solvente ed il soluto che modifica il comportamento generale dei solventi, quale risulterebbe dalle loro costanti fisiche; cosa che oramai si va ammettendo da molti.

Chiudo questo mio lavoro col ringraziare vivamente il Prof. Nasini, nel cui laboratorio l'ho eseguito, e il Dott. Carrara per i consigli e gli aiuti dei quali mi fu largo in queste ricerche.

Padova. Istituto di Chimica generale della R. Università. Giugno 1901.

Un caso di isomeria nelle idrossiluree;

di L. FRANCESCONI e A. PARROZZANI.

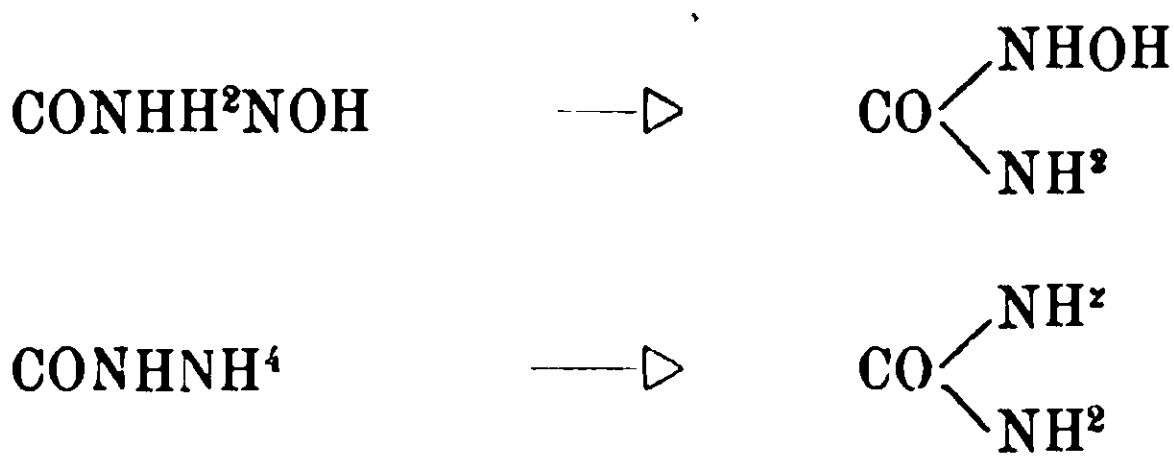
(*Giunta il 12 luglio 1901*)

Dresler e Stein ottennero per i primi l'idrossilurea [1] facendo reagire il cianato di potassio con il nitrato di idrossilammina.

Il metodo di cui essi servironsi è però così laborioso che avendo noi bisogno di una discreta quantità di sostanza per intraprendere alcune reazioni sintetiche, si credè conveniente fare alcuni tentativi per renderlo, possibilmente, più semplice e spedito.

Però in questa ricerca essendoci dato di isolare insieme con la idrossilurea anche un'altra sostanza della medesima composizione e grandezza molecolare, la quale colla idrossilurea facilmente si trasforma, ci sembrò interessante di far precedere a quello prefissoci, uno studio comparativo delle due sostanze alfine di scoprire la causa di tale isomeria.

Considerando l'origine della nuova sostanza (dal cianato potassico e cloridrato di idrossilammina) che chiameremo *Isoidrossilurea* e la sua proprietà di trasformarsi facilmente nella *Idrossilurea*, si pensò dapprima che fosse il cianato di idrossilammina il quale si trasformasse nell'idrossilurea, come il cianato di ammonio nell'urea ordinaria.



Contro tale interpetrazione parla però tutto il comportamento della isoidrossilurea, cioè:

1.° Idrossilurea ed Isoidrossilurea abbassano egualmente il punto di congelamento dell'acqua (esperienze comparative alla medesima concentrazione) mentre il cianato di idrossilammina do-

[1] Annalen 150, pag. 242.

vrebbe essere in parte dissociato e determinare un abbassamento maggiore della idrossilurea.

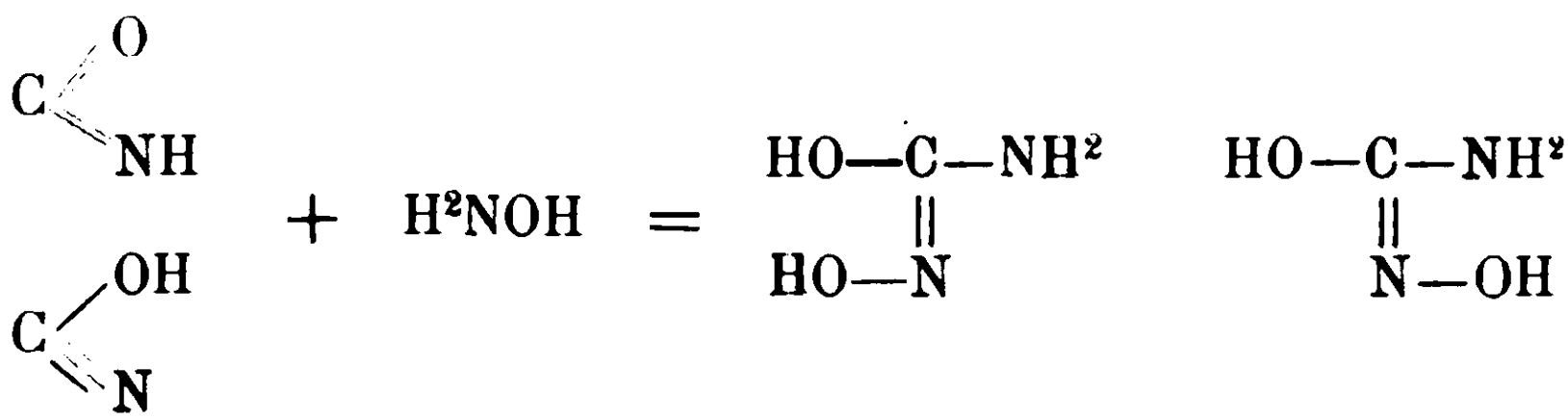
2.° L' Isoidrossilurea dà un cloridrato ed un derivato diacetilico.

3.° L' Isoidrossilurea con una soluzione alcoolica di potassa svolge ammoniaca e dà un sale della composizione CO^2NK, mentre il cianato di idrossilammina dovrebbe dare idrossilammina e cianato potassico, come il cianato di ammonio dà cianato potassico ed ammoniaca.

Mentre tali ragioni escludono che l'isoidrossilurea sia il cianato di idrossilammina, non si può d'altra parte ammettere tra le due sostanze una differenza di struttura, quale la presentano l'urea e l'isouretina

perchè malgrado la seconda si trasformi parzialmente nella prima [1] pure hanno un comportamento molto diverso e prendono origine da due differenti reazioni.

Noi, alfine di spiegare l' esistenza di questi due isomeri, siamo condotti ad ammettere lo stesso genere di isomeria che idearono Hantzsch e Werner [2] per le ossime e gli acidi idrossammici e ad interpetrare la reazione tra l' idrossilammina e l' acido cianico (nell'una o nell'altra forma tautomerica) nel modo seguente:

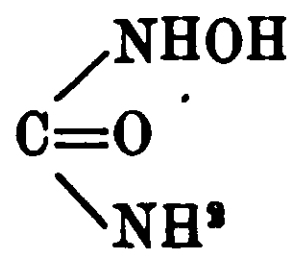


Ammettiamo cioè che si formino con uguale probabilità i due stereoisomeri, dei quali il primo, con i due ossidrili dalla medesima parte (sin), rappresenti l'idrossilurea e che in esso per emigrazione

[1] Lossen e Schifferdeker, Annalen 166, pag. 295.

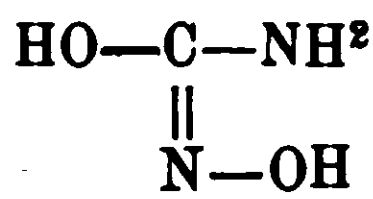
[2] Berichte 23, p. 11; 25, p. 27; 26, p. 1561.

dell'idrogeno dall'ossigeno all'azoto, possa prendere origine la forma tautomerica

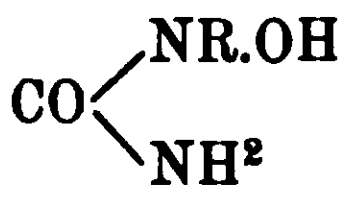


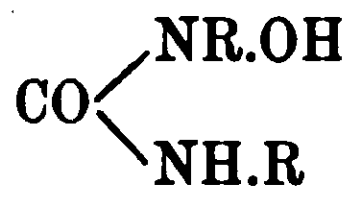
che si assegna ordinariamente a questa sostanza.

Alla isoidrossilurea rimarrebbe l'altra formula

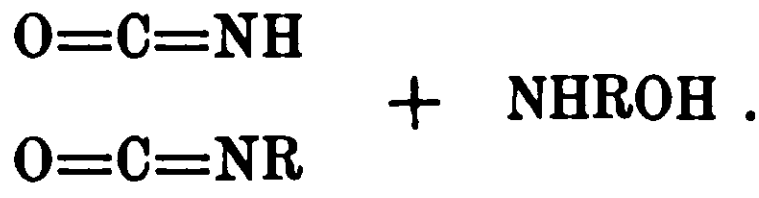


La formula della idrossilurea corrisponderebbe a quella di tutti i suoi derivati alchilici ed arilici i quali presentano la medesima reazione cromatica col cloruro ferrico, come ad esempio





e che si ottengono dalle reazioni tra composti del seguente tipo



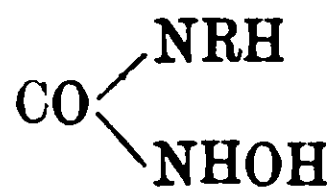
In questi derivati, l'azoto a cui è unito l'ossidrile non potendo unirsi per doppio legame al carbonio non vi sarebbe possibilità di stereoisomeria. Difatti, nè in alcune condensazioni da noi fatte tra l'acido e gli eteri isocianici con la fenilidrossilammina; nè in quelle del Kiellin [1], si riscontrano altri prodotti, diversi da quelli che con il cloruro ferrico dànno la colorazione bleu violetta caratteristica.

Secondo la nostra ipotesi si dovrebbero però avere casi di isomeria oltrechè nella reazione tra l'acido cianico e l'idrossilammina, anche in quelle tra composti del seguente tipo:

[1] Berichte 26, pag. 2377.

Dovrebbero cioè risultarne i due stereoisomeri

dei quali il 1° per tautomeria darebbe la forma



corrispondente alla idrossilurea, mentre l'altro corrisponderebbe alla isoidrossilurea.

In alcune condensazioni che noi abbiamo fatto tra gli eteri *metil* ed *etil*-isocianico con l'idrossilamina non siamo riusciti ad isolare che un solo prodotto, il più stabile e meno fusibile, corrispondente alla idrossilurea. Siamo però condotti a ritenere che nella reazione si formi contemporaneamente anche l'altro isomero, perchè i prodotti vischiosi i quali rimangono nelle acque madri dànno col cloruro ferrico la colorazione rosea fugace della isoidrossilurea.

Non crediamo però opportuno insistere ancora su tale argomento basandoci solo su questo primo ed unico caso di *Stereoisomeria* e *Tautomeria*, nè esporre le ragioni che ci hanno indotto ad assegnare quelle formule, deducendole dalle analogie con gli acidi idrossammici e le amidossime.

Dovendo uno di noi tralasciare queste ricerche e pubblicarne i risultati, per quanto ancora incomplete, abbiamo voluto accennare a questa interpetrazione, riserbandosi l'altro di noi a sottoporla ulteriormente alla prova della esperienza.

Parte sperimentale.

Idrossilurea ed Isoidrossilurea.

La reazione si fa avvenire fra piccole quantità di sostanza. Gr. 2 di cianato potassico [1] e gr. 1,7 di cloridrato di idrossilammina

[1] Il cianato potassico venne preparato col metodo di H. Erdmann (Berichte 26, p. 2488). Crediamo però opportuno completarne la descrizione indicando alcuni dettagli della ope-

si mettono insieme dentro tubi di vetro immersi nell'acqua ghiacciata e si lasciano reagire per tre ore circa, rimescolando continuamente.

Il prodotto risultante da dieci o dodici tubi, si pone in un mortaio con circa mezzo litro di etere acetico puro e per qualche tempo si polverizza e si lascia digerire. In seguito la soluzione filtrata si distilla completamente a b. m. nel vuoto della pompa ad acqua, non oltrepassando la temperatura di 30° e raffreddando bene con acqua corrente il refrigerante ed il collettore.

L'estrazione con l'etere acetico viene ripetuta ancora per più volte sinchè per distillazione non lascia più alcun residuo e la parte insolubile in esso colora intensamente in bleu il cloruro ferrico. Le porzioni estratte dall'etere acetico, riunite insieme, si spossano con etere anidro bollente, dal quale svaporando parzialmente a dolce calore e raffreddando, si ottengono circa gr. 7 di isoidrossilurea cristallizzata in laminette iridescenti. La piccola parte che rimane insolubile nell'etere dà col cloruro ferrico la reazione dell'idrossilurea ordinaria, la quale si estrae però in discreta quantità (circa gr. 8) dalla massa insolubile nell'etere acetico, per mezzo dell'alcool assoluto.

L'idrossilurea cristallizzata dall'alcool fonde a 139°-40°, dà col cloruro ferrico colorazione bleu-violetta e in tutte le proprietà corrisponde alla sostanza descritta da Stein e Dresler. L'*isoidrossilurea* invece dà col cloruro ferrico una colorazione rosea fugace, è solubile facilmente nell'acqua fredda, dalla quale cristallizza inal-

razione i quali si debbono seguire perchè si riesca a raggiungere ed anche a superare la resa data dello stesso autore:

200 grammi di ferrocianuro potassico e 150 gr. di bicromato potassico secchi e ben polverizzati si mescolauo intimamente insieme passandone la polvere per setaccio. Si riscalda quindi il miscuglio a 150° in una stufa, si distende su larga scodella di ferro allo spessore di un centimetro e si accende, riscaldando il centro della scodella con una forte lampada a tre becchi. Affinchè la temperatura non si innalzi oltremodo e la combustione sia completa, è nececsario rimescolare con una spatola di ferro la parte già annerita mentre la combustione si va propagando dal centro alla periferia.

La massa nera si polverizza rapidamente, si passa per un setaccio a maglie finissime e si estrae con un miscugiio di 900 parti di alcool etilico e 100 d'alcool metilico.

Quando si opera rapidamente, come l'autore raccomanda, ed anzi si limita il riscaldamento per ogni estrazione a cinque soli minuti, si raffredda la soluzione con neve e sale e si utilizzano le acque madri per le ulteriori estrazioni (7 od 8 circa) si ottengono circa 90 grammi di cianato potassico puro e secco.

terata se si svapora rapidamente il solvente nel vuoto, però a lungo andare vi si decompone e dà luogo ad una sostanza molle che colora intensamente in rosso ciliegia il cloruro ferrico; (la colorazione è dovuta probabilmente all'acido idrossammico) è facilmente solubile nell'alcool anche a freddo e si scioglie discretamente nell'etere; riduce anche a freddo il liquido di Fehling.

Nel vuoto della pompa a mercurio ed in presenza di acido solforico è stabile sino a 50°, fonde a 70°-72° decomponendosi completamente in acqua, anidride carbonica, ammoniaca ed azoto [1]. Riscaldata in soluzione alcoolica si trasforma nell'idrossilurea ordinaria; con acqua bollente svolge ammoniaca, si decompone parzialmente e lascia un residuo di cui una parte, solubile in etere acetico, dà colorazione rosso ciliegia con cloruro ferrico, mentre la maggior parte è insolubile e dà con cloruro ferrico la colorazione caratteristica dell'idrossilurea ordinaria.

Analisi:

I. Sostanza gr. 0,0981 N = cc. 30,8 T = 15° H = 744,7.
II. „ „ 0,0916 N = „ 29,4 T = 14° H = 755.
III. „ „ 0,5248 CO^2 = 0,3032 H^2O = 0,2566.

Da cui:

	calcolato per $CO^2N^2H^4$	trovato	
C %	15,79	15,75	—
H „	5,26	5,43	—
N „	36,88	36,01	36,34

Osservazioni. Le condizioni indicate sono le più favorevoli per la preparazione delle due sostanze, e dalle numerose prove fatte risulta che:

1.° Se il miscuglio di cianato di potassio e di cloridrato di idrossilamina si fa a temperatura ordinaria, nella stagione estiva si ha una reazione violenta con sviluppo di ammoniaca e di vapori bianchi, mentre rimane un residuo spugnoso che dà una colorazione rosso sangue con cloruro ferrico, ma non riduce il liquido

[1] La decomposizione si fece nel modo seguente: Si introdussero pochi centigrammi di sostanza in un tubo pieno di mercurio ben secco, capovolto in una bacinella contenente mercurio e riscaldato superiormente con vapore d'acqua bollente, e se ne esaminarono i prodotti della decomposizione.

di Fehling; se invece si raffredda il miscuglio con neve e sale la reazione non si compie, ma si ha decomposizione istantaneamente come sopra, allorchè la massa si mette a digerire nell'etere acetico esponendola così alla temperatura ordinaria.

2.° L'etere acetico e l'etere debbono essere purissimi e secchi.

3.° Il cianato di potassio deve essere preparato di recente, ben secco, non deve dare reazione alcalina, come pure deve esser secco il cloridrato di idrossilamina.

4.° Finalmente, se si fanno reagire a freddo gr. 2 di cianato e gr. 1,75 di cloridrato di idrossilamina disciolti in circa 30 cc. d'acqua, dopo qualche tempo si depositano piccoli aghi che dànno colorazione rosso sangue con cloruro ferrico, riducono il liquido di Fehling e presentano le altre proprietà e la composizione del sale di potassio $C^4N^6H^9O^6K$ già trovato da Dresler e Stein (Annalen der Pharmacie 150, pag. 242); mentre nelle acque madri si ha l'idrossilurea.

Determinazione d'N del sale $C^4N^6H^9O^6K$:

Sostanza gr. 0,0457 N = cc. 11,5 T = 19° H = 751,25.

	trovato	calcolato
N %	30,55	30,44

Esperienze comparative sull'isoidrossilurea e sulla idrossilurea.

I. *Determinazione della grandezza molecolare.*

Si è determinata la grandezza molecolare delle due sostanze col metodo crioscopico usando come solvente l'acqua.

Idrossilurea		Isoidrossilurea		Calcolato per $C^2O^2N^2H^4$
Concentrazione	P. M. trovato	Concentrazione	P. M. trovato	
1,02 %	69,82	0,88 %	70,17	
1,57 „	74,39	1,42 „	73,85	76
2,25 „	76,63	1,81 „	76,37	

II. *Azione dell'acido cloridrico — Cloridrato d'isoidrossilurea.*

L'isoidrossilurea (gr. 0,31) si scioglie nell'acqua fredda e si aggiunge alla soluzione un eccesso d'acido cloridrico. La soluzione evaporata nel vuoto, in presenza di acido solforico e di calce, sino a peso costante, dà un residuo (gr. 0,4606) in grossi prismi rettangolari che riduce a freddo il liquido di Fehling e con cloruro ferrico dà colorazione rosea fugace. L'aumento di peso ed il percentuale di azoto indicano che il residuo è il cloridrato di isoidrossilurea.

Determinazione di N.

Sostanza gr. 0,1286 N. cc. 27 H = 746,8 T = 14°.

	trovato	calcolato
N %	25,02	25,00

Questo cloridrato è stabile nel vuoto a temperatura ordinaria, ma scaldato a 100° perde un peso corrispondente a 37,5 per molecola, e lascia un residuo clorurato che riduce fortemente il liquido di Fehling. L'idrossilurea invece trattata con acido cloridrico nelle stesse condizioni dà un residuo non ben cristallizzato contenente cloro e che tenuto nel vuoto sull'acido solforico e calce va perdendo continuamente di peso. L'acido cloridrico gassoso non reagisce sulla medesima sospesa nell'etere anidro.

III. *Azione del cloruro di acetile — Diacetilisoidrossilurea.*

Gr. 0,4 di isoidrossilurea si riscaldano a ricadere per sette ore circa con 70-80 c.c. di cloruro d'acetile.

Dapprima la sostanza si agglomera, poi stentatamente si discioglie lasciando il liquido un po' torbidiccio.

Si concentra la soluzione a b. m. a pressione ridotta sino a 4-5 cc., vi si aggiungono 10 cmc. di etere secco il quale separa piccola quantità di materia vischiosa, si filtra e si evapora il solvente nel vuoto su calce ed acido solforico.

Cristallizza in mammelloncini una sostanza bianca la quale si raccoglie sul filtro e si lava ripetutamente con etere.

Con cloruro ferrico non dà alcuna reazione, non riduce il liquido di Fehling, fonde a 105-106°, è solubile discretamente nell'etere e più facilmente nell'alcool.

Determinazione di azoto.

Sostanza gr. 0,1412 N cc. 21 T = 14° H = 759,6.

	trovato	calcolato per $C^5O^4N^2H^8$
N %	17,42	17,50

composto diacetilico dell' isoidrossilurea a cui corrisponde pure la grandezza molecolare determinata col metodo crioscopico adoperando come solvente l'acqua.

Concentrazione	P. M. trovato	Calcolato
0,726 %	160,39	160

La diacetilisoidrossilurea, disciolta nell'acqua e portata quindi a secco nel vuoto, dà un residuo vischioso che colora intensamente in rosso il cloruro ferrico.

L'idrossilurea ordinaria si discioglie anche a stento nel cloruro di acetile ed operando come per il suo isomero, dà un residuo vischioso dal quale dopo parecchie settimane si ottiene piccola quantità di sostanza cristallizzata che dà con cloruro ferrico colorazione bleu e fonde, decomponendosi, a bassa temperatura.

IV. *Azione della potassa — Ossifulminato di potassico.*

Se si fa reagire la potassa sull'isoidrossilurea si hanno risultati del tutto differenti da quelli ottenuti da Hodges [1] dall'idrossilurea ordinaria. Si perviene cioè al sale di potassico di un acido che per la composizione corrisponde all'acido ossifulminico e che si ottiene nelle seguenti condizioni. Si discioglie a freddo l'isoidrossilurea (gr. 0,5) in alcool assoluto (cc. 30) e vi si aggiunge una quantità equivalente di potassa disciolta pure in alcool assoluto. Dopo pochi istanti comincia a cristallizzare in aghetti l'ossifulminato di potassico mentre si sente fortemente l'odore di ammoniaca.

[1] Annalen 182, pag. 214.

Si filtra a pressione, si lava ripetutamente con alcool assoluto e poi con etere e si secca nel vuoto sull'acido solforico.

Determinazione del potassio.

Sostanza gr. 0,2122 Solfato di potassio gr. 0,1906.

	trovato	calcolato per CO^2NK
K %	40,24	40,20

Conducibilita elettrica del sale potassico.

	I.	II.
V	M	μ
32	140	141,7
64	144,4	145,5
128	147,3	147,3
256	151,2	150,6
512	155,8	154,2
1024	162,1	159,9

Questo sale dà con cloruro ferrico colorazione rosso sangue livida che sparisce dopo pochi istanti per sostituirsi con una colorazione gialla, riduce intensamente a caldo il liquido di Fehling.

Disciolto nell'acqua dà sviluppo di anidride carbonica con acido cloridrico. Con nitrato d'argento dà precipitato bianco che annerisce quasi immediatamente, con cloruro mercurico in eccesso dà precipitato giallo che finisce poi coli'annerire. Con quantità calcolata di cloruro mercurico dapprima dà piccola quantità di precipitato bianco che annerisce e seccato a 100° brucia con vivacità; poi, dopo qualche tempo, le acque madri lasciano depositare laminette di color giallo dorato.

METIL-IDROSSILUREA $CO\begin{cases} NHOH \\ NHCH^3 \end{cases}$

L'etere isocianico venne preparato col metodo di Wurtz [1] ed il suo prodotto di condensazione con l'idrossilamina si ottiene nel modo seguente:

[1] Ann. de Chimie e phisique 3-42-43.

L'etere isocianico si condensa in un recipiente in comunicazione con due boccie di lavaggio contenenti una soluzione di idrossilamina nell'alcool metilico assoluto [1]. Dal recipiente si fa a sua volta gorgogliare attraverso la soluzione d'idrossilamina raffreddata, distillandolo a b. m. Si lasciano reagire per un giorno circa a temperatura ordinaria, quindi si evapora il solvente nel vuoto senza riscaldare. Si ottiene un residuo che si estrae tenendolo a ricadere per qualche tempo con etere acetico, dal quale filtrato e concentrato si ottenne per raffreddamento cristallizzata e quasi pura la metilidrossilurea.

Oltre alla metilidrossilurea non si può avere alcun altro composto cristallizzato, però nelle sue acque madri rimane una materia vischiosa la quale con cloruro ferrico dà una colorazione rosea.

La metilidrossilurea cristallizza in tavole romboidali, fonde a 127° decomponendosi, è solubilissima nell'acqua, solubile nell'alcool metilico ed etilico, nell'etere acetico, poco nell'etere, dà col cloruro ferrico la colorazione caratteristica bleu violetta; riduce il liquido di Fehling.

Determinazione di N.

I. Sostanza gr. 0,1098 N. cc. 28,3 T = 21° H = 763.
II. „ „ 0,0546 N cc. 14,8 T = 17° H = 762,15.

Determinazione di carbonio ed idrogeno.

Sostanza gr. 0,3430 H^2O = 0,2092 CO^2 = 0,3340.

Da cui per $C^2O^2N^2H^6$:

	trovato		calcolato
C %	—	26,55	26,66
H „	—	6,77	6,66
N „	29,4	31,5	31,11

ETIL-IDROSSILUREA $CO\begin{cases} NH.OH \\ NHC^2H^5 \end{cases}$

Si ottiene, come il composto precedente, dall'isocianato di etile ed idrossilamina, ma con migliore rendimento.

[1] Lobry de Bruyn, Recueil des travaux chimiques, 11, p. 18.

L'etil-idrossilurea ha le stesse proprietà della metilidrossilurea. Fonde a 129° decomponendosi. Solubilissima nell'acqua, solubile nell'alcool metilico ed etilico.

Determinazione di azoto.

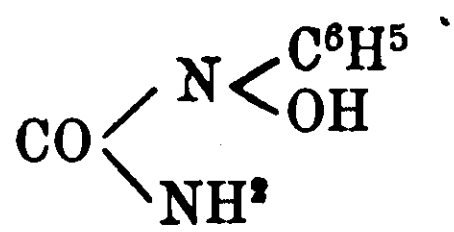
Sostanza gr. 0,0602 N cc. 13,9 T = 14°,5 H = 760,85.

	trovato	calcolato por $C^5N^2O^2H^8$
N %	27,14	26,92

Anche nelle acque madri di questa etilidrossilurea rimane una sostanza vischiosa che dà con cloruro ferrico una colorazione rosea.

I prodotti di condensazione seguenti vennero ottenuti ed analizzati dal laureando O. Angelucci.

FENIL-IDROSSILUREA



Ad un miscuglio iu quantità equimolecolari di fenilidrossilammina (1) e cianato potassico, si aggiunge una molecola di acido cloridrico in soluzione diluitissima. Si ottiene una soluzione opalescente alla superficie della quale galleggia un po' di resina giallobruna che si separa per filtrazione. La soluzione si estrae con etere il quale, per aggiunta di ligroina, lascia cristallizzare la fenilidrossilurea.

Questa si purifica cristallizzandola nuovamente da un miscuglio di benzolo e ligroina. È solubile in quasi tutti i solventi, fonde a 95°. Colora in bleu-violetto-scuro il cloruro ferrico.

Analisi:

I. Sostanza gr. 0,3624 CO^2 gr. 0,7350 H^2O gr. 0,1886.
II. „ „ 0,3964 N cc. 62,5 T = 19° H = 754.

(1) La fenilidrossilammina venne preparata col metodo di Bamberger riducendo il nitrobenzol con polvere di zinco.

	calcolato per $C^7O^2N^2H^8$	trovato
C %	55,02	55,29
H „	5,26	5,78
N „	18,42	17,97

Il suo cloridrato si ottiene facendo gorgogliare l'acido cloridrico secco sulla sua soluzione eterea. È bianco cristallino e molto deliquescente, fonde a 90° decomponendosi.

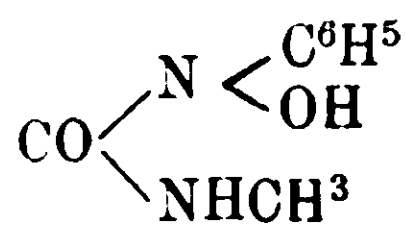
Determinazione di cloro.

Sostanza gr. 0,2050 ClAg gr. 0,1554.

	calcolato per $ClHC^7O^2N^2H^8$	trovato
Cl %	18,84	18,63

Questo cloridrato perde lentamente l'acido cloridrico anche in ambiente secco. Il medesimo campione dopo due giorni diede Cl % 16,61.

METIL-FENIL-IDROSSILUREA



Si prepara facendo agire per un giorno circa l'isocianato di metile sulla soluzione eterea della fenilidrossilammina. Si evapora l'etere e ne cristallizza la sostanza che si purifica per mezzo del benzolo. Si presenta in aghetti i quali si aggruppano in piccoli mammelloni; fonde a 121°.

Analisi:

I. Sostanza gr. 0,3136 CO^2 gr. 0,6644 H^2O gr. 0,1808.
II. „ „ 0,3780 N cc. 56 T = 26°,5 H = 753.

Da cui:

	calcolato per $C^8O^2N^2H^{10}$	trovato
C %	57,83	57,78
H „	6,03	6,40
N „	16,86	16,37

Il suo cloridrato si ottiene con l'acido cloridrico gassoso sulla sua soluzione eterea. Si presenta in cristalli aghiformi; è pochissimo stabile; riscaldato a 100° perde l'acido cloridrico e dà la metilfenilidrossilurea.

ETIL-FENIL-IDROSSILUREA $CO\left\langle\begin{array}{l} N\left\langle\begin{array}{l} OH \\ C^6H^5 \end{array}\right. \\ NHC^2H^5 \end{array}\right.$

Si prepara come la precedente ma cristallizza più difficilmente e solo da un miscuglio di etere e benzolo.

Cristallizzata lentamente da soluzioni diluite ha la stessa apparenza della precedente. È più solubile nell'etere e nel benzol, fonde a 93°.

Il suo cloridrato è anche più instabile e cristallizza più difficilmente di quello del derivato metilico.

Roma. Istituto Chimico della R. Università.

Sopra l'etere metilico anidro dell'acido gallico;

di G. MAZZARA.

(*Giunta il 22 luglio 1901*).

Nelle precedenti comunicazioni, intorno all'azione del cloruro di solforile sugli eteri metilico ed etilico dell'acido gallico, inserite in questa *Gazzetta chimica italiana* (1), descrivendo in collaborazione di Guarnieri, i monocloro ed i diclorogallati di metile e di etile, ho rilevato che tanto il monoclorogallato metilico, quanto quello etilico, cristallizzano con la stessa quantità di acqua, cioè a dire con una molecola, e che simile coincidenza si rinviene nel diclorogallato metilico e nel diclorogallato etilico cristallizzando ambedue con una molecola e mezzo d'acqua.

Analogamente si comportano, come risulta da ricerche intraprese in questo laboratorio e che saranno quanto prima rese di pubblica ragione, i dibromoderivati ed i clorobromoderivati dei predetti

(1) Vol. XXXI, I, p. 464; II, p. 184.

eteri che, al pari dei dicloroderivati, contengono una molecola e mezzo di acqua.

Ora, mentre i derivati alogenati dell' etere metilico ed etilico dell'acido gallico contengono rispettivamente la stessa quantità di acqua di cristallizzazione, ciò non avviene negli eteri stessi, trovando descritto il gallato etilico con 2 $^1/_2$ molecole di acqua ed il gallato metilico con 3 molecole.

Tale anomalia, basata sopra una determinazione d' acqua fatta da Biétrix in un composto che invece di fondere a 198-199^0 fondeva a 112^0, lasciava molto dubitare della attendibilità di predetta determinazione, e doveva evidentemente spingermi a sottoporre ad un attento esame il gallato metilico, che è stato sin'ora impiegato in questo laboratorio solo allo scopo di prepararne dei derivati alogenati.

Le esperienze, che furono oggetto di questa comunicazione, dimostrano chiaramente l'erroneità delle ricerche di Biétrix, non ottenendosi il gallato metilico con 3 molecole d'acqua, ma bensì il gallato anidro $C_6H_2(OH)_3COOCH_3$, il quale, in condizioni speciali, è capace di combinarsi all' acqua per formare il composto idrato della formola:

$$(1). \qquad C_6H_2(OH)_3COOCH_3 + 1\,{}^1/_4\,H_2O\ .$$

L'analogia, già sopra citata, del contenuto d'acqua di cristallizzazione, che è stato osservato nei rispettivi derivati degli eteri metilico ed etilico dell'acido gallico, ci porta ad ammettere che il prodotto della idratazione del gallato metilico non abbia la formola semplice (1). ma bensì quella doppia:

$$(2). \qquad (C_6H_2(OH)_3COOCH_3)_2 + 2\,{}^1/_2\,H_2O\ .$$

Secondo questa ultima formola, detto composto si può immaginare come formato da una molecola di gallato metilico anidro e da una molecola di gallato metilico contenente 2 $^1/_2$ molecole di acqua:

$$(C_6H_2(OH)_3COOCH_3)_2 + 2\,{}^1/_2\,H_2O =$$
$$= C_6H_2(OH)_3COOCH_3\ .\ C_6H_2(OH)_3COOCH_3 + 2\,{}^1/_2\,H_2O\ .$$

Questa supposizione ci porta ad ammettere, che analogamente al gallato etilico si formi un gallato di metile con 2 $^1/_2$ molecole di acqua, il quale gallato metilico idrato in questo caso si combina molecola a molecola al gallato metilico anidro.

Qualunque sia la formola da attribuirsi al predetto etere idrato, mi permetto sin da adesso di fare rilevare l'importanza del fatto di non potere sfuggire dai due seguenti casi:

1.° o di avere un gallato metilico che si può presentare in due forme, cioè nella forma anidra (*a*) ed in quella idrata (*b*)

$$(a) \qquad C_6H_2(OH)_3COOCH_3$$

$$(b) \qquad C_6H_2(OH)_3COOCH_3 + 1\,^1/_4\,H_2O$$

2.° o di avere un etere anidro che, in certe condizioni non ancora ben definite, venendo in contatto dell'acqua si trasformi in un composto idrato (*c*), che si può considerare come formato da molecole uguali di etere anidro e di etere idrato:

$$(c) \quad C_6H_2(OH)_3COOCH_3 \,.\, C_6H_2(OH)_3COOCH_3 + 2\,^1/_2\,H_2O\,.$$

Non meno degno d'importanza mi sembra anche il modo in cui si genera il predetto composto idrato.

Il gallato metilico anidro per ben due volte si lascia cristallizzare dall'acqua bollente rimanendo, non so se parzialmente, inalterato; ma se si sottopone ad una terza cristallizzazione passa completamente nel composto idrato, il quale ultimo, sottoposto ad ulteriori cristallizzazioni, non è più capace di assorbire acqua per trasformarsi nel composto $C_6H_2(OH)_3COOCH_3 + 2\,^1/_2H_2O$ che sarebbe analogo al gallato etilico $C_6H_2(OH)_3COOC_2H_5 + 2\,^1/_2\,H_2O$.

Ma per potere stabilire il limite di idratazione del gallato metilico anidro, per potere conoscere le ragioni per le quali il predetto etere nelle due prime cristallizzazioni non si idrata, o se si idrata parzialmente, occorre anzitutto di vedere se è possibile, con esperienze dirette, stabilire il peso molecolare dell'etere idrato, essendo le relazioni di analogia del contenuto dell'acqua di cristallizzazione, per quanto valevoli, insufficienti perchè non ancora suffragati da un bastevole numero di esempi; occorre ancora cono-

scere se, nelle acque madri delle due prime cristallizzazioni, trovisi sciolto ed in quale quantità del gallato metilico idrato.

Espongo quindi con tutta riserba le considerazioni fatte intorno alla costituzione del composto idrato, e tanto per prendere nota, passo senz'altro a descrivere i risultati ottenuti, fiducioso di potere risolvere con una maggiore messe di esperienze, il diverso ed importante comportamento dell'etere metilico dell'acido gallico.

Parte Sperimentale.

Gallato metilico anidro

$C_6H_2(OH)_3COOCH_3$.

Quest'etere è stato preparato nel 1888 da Will [1], il quale lo ottenne sciogliendo l'acido gallico nell'alcool metilico, e saturando con acido cloridrico la soluzione.

Il prodotto della reazione, liberato dall'alcool, venne sciolto in acqua ed estratto con etere. L'autore poi, per separare le piccole quantità di acido inalterato, trattò la soluzione eterea con carbonato baritico e purificò il gallato metilico cristallizzandolo parecchie volte dall'etere.

Il gallato metilico così ottenuto, viene descritto in cristalli incolori contenenti acqua (wasserhaltige), e fusibile a 192^0 con sviluppo di gas.

Biétrix [2], alcuni anni dopo, nel 1892, disconoscendo quanto era stato fatto in proposito dal Will, torna a descrivere questo etere, preparandolo col saturare la soluzione metilica dell'acido gallico con acido cloridrico, e neutralizzando, dopo lo svaporamento dell'alcool, il prodotto della reazione, sciolto in acqua bollente, con carbonato calcico.

L'autore purifica poi il gallato di metile cristallizzandolo parecchie volte dall'acqua, e lo descrive fusibile a 112^0 e contenente 3 molecole d'acqua di cristallizzazione.

Il gallato metilico, impiegato per le mie esperienze, è stato pre-

(1) Berichte der deutschen chemischen Gesell. 21, 2022.

(2) Bulletin de la Société Chim. de Paris, VII, 623.

parato col processo del Will, senonchè il prodotto della reazione, invece di essere purificato per cristallizzazione dall'etere, l'ho purificato cristallizzandolo dall'acqua bollente.

Ho anche provato il secondo processo dato da Biétrix, ma ho osservato che, effettuandosi in questo caso la neutralizzazione dell'acido inalterato con carbonato calcico a caldo, una parte del prodotto si trasforma in una sostanza resinosa bruna verdastra, la quale difficilmente si lascia separare dal gallato metilico, anche sottoponendolo a ripetute cristallizzazioni. Doude probabilmente lo enorme abbassamento del punto di fusione trovato da Biétrix.

Come sopra ho accennato, seguendo per la preparazione del gallato metilico, il primo processo, il prodotto della reazione si scioglie in acqua e si estrae con etere. La soluzione eterea viene poscia dibattuta con carbonato baritico.

Detta soluzione eterea, dopo filtrazione, lascia collo svaporamento un residuo giallo biancastro, che si purifica cristallizzandolo due volte dall'acqua bollente.

Nella prima cristallizzazione, in cui ho impiegato poco solvente, ho ottenuto, dopo raffreddamento, una massa poltigliosa, formata di cristalli giallastri. Questa massa viene separata dalla parte liquida, filtrandola alla pompa.

I cristalli, che si ottengono in questa prima operazione, fondono a 194^0 e non contengono acqua di cristallizzazione.

Devo qui osservare che questi cristalli si separarono da un liquido colorato fortemente in giallo; per il che stimai opportuno di sottoporli ad una seconda cristallizzazione sciogliendoli a caldo in una maggiore quantità di acqua.

La soluzione dopo alcune ore di riposo lasciò depositare dei grossi prismi corti, perfettamente trasparenti e dotati di color giallo affumicato per trasparenza e verdastro per riflessione.

Questi cristalli fondono a 198-199^0. Essi non contengono acqua di cristallizzazione e riscaldati anche a 120^0 non perdono la loro trasparenza e lucentezza.

Questi cristalli in soluzione acquosa dànno coi sali ferrici una colorazione verde nerastra. Alla soluzione dei carbonati alcalini impartono una tinta rosea. In soluzione eterea dànno con l'acqua di barite un precipitato bluastro che passa al verde.

Due determinazioni di acqua fatte sui suddetti, dopo essere stati

polverizzati ed esposti per parecchi giorni tra carta sugante, hanno dato i seguenti risultati negativi:

1.° Gr. 1,2702 di sostanza, riscaldata a 120° in una corrente d'aria secca perdettero gr. 0,0026.

2.° Gr. 0,9066 di sostanza, riscaldata a 120° in una corrente d'aria secca perdettero gr. 0,0016.

Vale a dire su 100 parti:

	1.°	2.°
Acqua =	0,20	0,17

La teoria per la formola data da Biétrix $C_6H_2(OH)_3COOCH_3 + 3H_2O$ richiede su 100 parti: Acqua = 22,68.

Ammettendo in quest'etere anche una mezza molecola d'acqua si richiederebbe su 100 parti: Acqua = 4,66.

All'analisi hanno dato i seguenti risultati:

Gr. 0,3593 di sostanza diedero gr. 0,6870 di anidride carbonica e gr. 0,1460 di acqua.

Vale a dire su 100 parti:

Carbonio = 52,14
Idrogeno = 4,51

La teoria per la formola $C_6H_2(OH)_3COOCH_3$ richiede su 100 parti:

Carbonio = 52,17
Idrogeno = 4,34

Le acque madri, da cui si è separato il gallato anidro sopra descritto, abbandonate a sè stesse, depositano dapprima nuovi grossi cristalli di etere anidro, e poscia degli aghetti bianchi, i quali ultimi costituiscono il gallato metilico idrato che sarà descritto in seguito.

Ciò indica che l'idratazione del gallato metilico, avviene anche in parte nelle prime cristallizzazioni, e viene probabilmente limitata dalla maggiore o minore quantità di acqua, come pure dalla durata dell'ebollizione delle soluzioni.

Gallato metilico idrato

$$C_6H_2(OH)_3COOCH_3 + 1\,{}^1/_4\,H_2O$$
$$\text{o}\quad [C_6H_2(OH)COOCH_3]_2 + 2\,{}^1/_2\,H_2C$$

Il gallato metilico anidro sopra descritto, che è stato già sottoposto a due cristallizzazioni, quando si torna a scioglierlo nell'acqua bollente, per raffreddamento della soluzione si separa in aghetti bianchi, trasparenti, aggruppati in modo da formare dei mammelloni raggiati. Se la soluzione è abbastanza concentrata, allora per raffreddamento si rapprende in una massa pultigliosa, costituita di aghi sottilissimi.

Questo nuovo composto contiene dell'acqua di cristallizzazione che comincia a perdere scaldandolo verso 80. I cristalli deacquificati cessano di essere trasparenti ed assumono l'aspetto d'una polvere bianca.

Le tre seguenti determinazioni d'acqua dimostrano che in questa sostanza per due molecole d'etere anidro sono contenute due molecole e mezzo di acqua.

Infatti:

1.° Gr. 1,0160 di sostanza scaldata a 120° in una corrente d'aria secca perdettero gr. 0,1120.

2.° Gr. 0,9046 di sostanza scaldata a 120° in una corrente d'aria secca perdettero gr. 0,0982.

3.° Gr. 1,6822 di sostanza riscaldata a 120° in una corrente d'aria secca perdettero gr. 0,1854.

Vale a dire su 100 parti:

	1.°	2.°	3.°
Acqua =	11,02	10,85	11,02

La teoria per la formola $[C_6H_2(OH)_3COOCH_3]_2 + 2\,{}^1/_2H_2O$ richiede su 100 parti: Acqua = 10,89.

Le predette tre determinazioni di acqua, sono state fatte sul predetto idrato, sottoposto ad un numero diverso di cristallizzazioni, ed esse, essendo tra loro concordanti, dimostrano che il gallato metilico una volta che si è idratato, non è suscettibile di as-

sorbire ulteriormente acqua, per trasformarsi nel composto contenente 2 $^1/_2$ molecole d'acqua per una di etere anidro

$$C_6H_2(OH)_3COOCH_3 + 2\,^1/_2\,H_2O\,.$$

Il gallato metilico all'analisi ha dato i seguenti risultati:

1.° Gr. 0,3583 di sostanza deacquificata diedero gr. 0,6865 di anidride carbonica e gr. 0,1428 di acqua.

2.° Gr. 0,3587 di sostanza deacquificata diedero gr. 0,6868 di anidride carbonica e gr. 0,1420 di acqua.

Vale a dire su 100 parti:

	1.°	2.°
Carbonio =	52,25	52,21
Idrogeno =	4,40	4,39

La teoria per la formola $C_6H_2(OH)_3COOCH_3$ richiede su 100 parti:

Carbonio =	52,17
Idrogeno =	4,34

La sostanza deacquificata fonde a 198-199°, vale a dire alla stessa temperatura dell'etere anidro da cui proviene.

Si può quindi stabilire che il gallato di metile allo stato puro fonde a 198-199°; le temperature di fusione più basse che sono state trovate da Will (192°), e da me e Guarnieri (193°) nella sostanza che aveva subito una sola cristallizzazione, provengono dall'avere avuto una sostanza non perfettamente pura.

Il gallato metilico idrato, in soluzione acquosa, presenta le stesse reazioni delle soluzioni dell'etere anidro; solo si osserva che quelle del derivato idrato sono debolmente colorate in giallo; ma ciò può derivare dal fatto di avere un prodotto che, dopo diverse cristallizzazioni, trovasi evidentemente in uno stato più puro.

I risultati analitici, il punto di fusione confermano che il prodotto, che si ottiene per l'azione dell'acqua sul gallato metilico, non è altro che un etere idrato, il quale, quando viene riscaldato, perde acqua e rigenera l'etere anidro.

Gallato etilico

$C_6H_2(OH)_3COOC_2H_5 + 2\,{}^1/_2H_2O$

Contemporaneamente allo studio del gallato metilico ho sottoposto ad esame l'etere etilico, sia per confermarne il contenuto dell'acqua di cristallizzazione, sia perchè nella letteratura chimica quest' etere viene descritto con diversi punti di fusione: 141° secondo Etti, 150° secondo Ernst, Zwenger e 158° secondo Grimaux.

Io ho trovato, operando sull'etore cristallizzato dall'acqua e poi deacquificato, che esso fonde a 155° ed a 158° cristallizzandolo dal benzolo.

Riguardo al contenuto dell'acqua di cristallizzazione non ho che a confermare i risultati ottenuti da Ernst e Zwenger.

Infatti:

Gr. 1,5842 di sostanza riscaldata a 110° in una corrente d'aria secca perdettero gr. 0,2926.

Vale a dire su 100 parti: Acqua = 18,46.

La teoria per la formola $C_6H_2(OH)_3COOC_2H_5 + 2\,{}^1/_2\,H_2O$ richiede su 100 parti: Acqua = 18,52.

Da quanto ho esposto risulta cho non esiste il gallato metilico con tre molecole d'acqua; il che costituirebbe una infrazione a quella analogia che si rileva paragonando le proprietà dei derivati dell'etere metilico e di quelli dell'etere etilico dell'acido gallico; ma esiste bensì il gallato anidro, il quale, assorbendo acqua, si trasforma in quello idrato.

In quest'ultimo composto, per la probabile presenza del gallato metilico con 2 ${}^1/_2$ molecole di acqua, si rivelerebbe in certo qual modo l'analogia col gallato etilico che cristallizza con 2 ${}^1/_2$ molecole d'acqua.

Coll'estendere lo studio dell'azione del cloruro di solforile sugli eteri metilico ed etilico dell'acido gallico, si viene quasi a completare la serie dei composti mono e bialogenati degli acidi ossibenzoici più importanti. La detta azione mi ha aperto anche la via di preparare alcuni derivati che non si potevano ottenere per l'azione diretta dell'alogeno sull'acido.

In questo campo, reso oramai assai ubertoso, molto ci sarebbe ancora da mietere, ma dubito che i limitati mezzi di questo laboratorio siano barriera insormontabile. In queste condizioni non avrei potuto lavorare su acidi il cui costo è incompatibile con l'entrata di questo Istituto; e se ciò è stato, lo si deve non solo al proposito di ampliare lo studio del cloruro di solforile, ma anche perchè dalle ricerche degli acidi cloro meta ossibenzoici comparivano delle relazioni tra le proprietà fisiche dei derivati, e perchè queste relazioni si facevano più manifeste passando ai derivati dell'acido protocatechico.

L'indagine di queste relazioni od analogie se non mi permette per il momento di stabilire regole, tuttavia, nello studio dei derivati degli eteri metilico ed etilico dell'acido gallico, mi ha messo in grado di prevedere talvolta le proprietà di alcuni composti e di correggere quelle errate come nel caso del gallato metilico.

Parma. Istituto di Chimica. Luglio 1901.

Sull'azione del bromo sugli eteri metilico ed etilico dell'acido gallico e sopra alcuni loro cloroderivati;

di P. GUARNIERI.

(*Giunta il 22 luglio 1901*).

In due precedenti comunicazioni [1], intorno all'azione del cloruro di solforile sugli eteri metilico ed etilico dell'acido gallico, presentate a questa Gazzetta Chimica, in collaborazione al Professore Mazzara, ho descritto i seguenti quattro cloroderivati:

Monoclorogallato metilico
Monoclorogallato etilico.
Diclorogallato metilico.
Diclorogallato etilico.

Dallo studio dei predetti derivati si è rilevato che quelli monoclorurati contengono una molecola d'acqua di cristallizzazione,

[1] Gazz. Chim. Ital., anno XXXI, I, pag. 464; II, pag. 184.

quelli biclorurati una e mezzo, e che i derivati alogenati dell'etere metilico fondono a temperatura più elevata dei corrispondenti derivati etilici.

Ora, se si paragonano le proprietà del dibromogallato metilico e del dibromogallato etilico, che sono stati studiati da Biétrix [1], nel laboratorio di Cazeneuve, si trova che il primo si allontana dalla regola sopracitata, dappoichè, secondo il predetto Biétrix, contiene una quantità d'acqua diversa da quella del dibromogallato etilico.

Ho voluto quindi controllarne le esperienze tanto più che l'autore è partito da un etere, il gallato di metile, che invece di fondere a 192°, secondo le esperienze di Will [2], e a 198°-199° secondo quelle di Mazzara [3], fondeva a 112°.

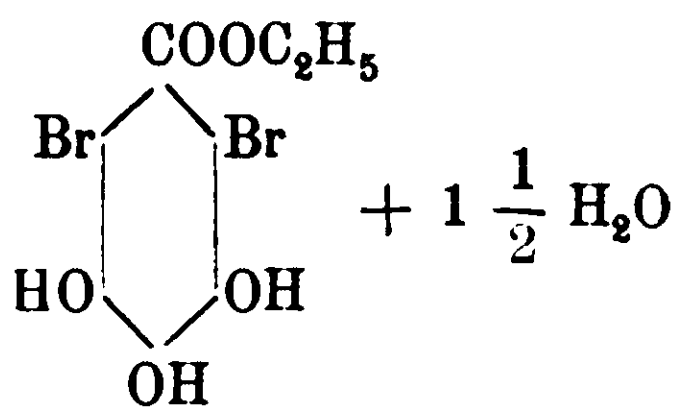
Le ricerche, che fanno oggetto di questa comunicazione, sono state intraprese pure nell'intento di vedere se altri prodotti bisostitniti degli eteri metilico ed etilico dell'acido gallico, come ad esempio il clorobromogallato metilico ed il clorobromogallato etilico, cristallizzassero al pari dei bicloroderivati, con una molecola e mezza di acqua.

Ho tentato ancora di preparare i monobromoderivati per vedere se essi, come nel caso dei corrispondenti monocloroderivati, contenessero una molecola d'acqua di cristallizzazione; ma facendo agire una molecola di bromo sopra una di etere etilico dell'acido gallico non ho ottenuto che un derivato bibromurato.

Parte sperimentale.

Azione di una molecola di bromo sul gallato etilico.

Dibromogallato etilico.



(1) Bull. de la Soc. Chimique de Paris, VII, 623.

(2) Berichte der deutschen ehemischen Gesellschaft, 21, 2022.

(3) Gazz. Chim. Ital., anno XXXI.

Come sopra è stato detto, l'azione del bromo sul gallato etilico è stata studiata da Biétrix, il quale, facendo agire un eccesso di bromo, ha ottenuto il bibromogallato etilico.

Io ho tentato di preparare il composto monobromurato. A tale uopo su gr. 10 di gallato etilico, sciolti in gr. 50 di acido acetico glaciale, si fecero sgocciolare gr. 8 di bromo diluiti in egual peso di acido acetico. Il prodotto della reazione, dopo una notte di riposo, venne diluito con acqua ed estratto con etere. La soluzione eterea collo svaporamento abbandonò un residuo, che fu purificato cristallizzandolo parecchie volte dall'acqua bollente.

Si è ottenuto così una sostanza in cristalli prismatici, i quali, deacquificati, fondono a 137°.

Detta sostanza contiene una molecola e mezzo d'acqua, e due atomi di bromo. Infatti:

Gr. 1,1450 di sostanza, riscaldata a 100° in una corrente d'aria secca, perdettero gr. 0,0812.

Vale a dire su 100 parti: Acqua = 7,09.

Gr. 0,3024 di sostanza non deacquificata diedero gr. 0,3008 di AgBr.

Vale a dire su 100 parti: Bromo = 42,33.

La teoria per la formola $C_6Br_2.COOC_2H_5.(OH)_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$ richiede su 100 parti: Acqua = 7,04; Bromo = 41,77.

Questo composto, pel suo punto di fusione e per tutte le altre proprietà, coincide con quello di Biétrix.

Posso quindi affermare che per l'azione d'una molecola di bromo sopra una di gallato etilico si forma il dibromoderivato, il quale evidentemente, si può ottenere con migliore rendimento operando come sopra; ma facendo agire, invece di una, due molecole di bromo.

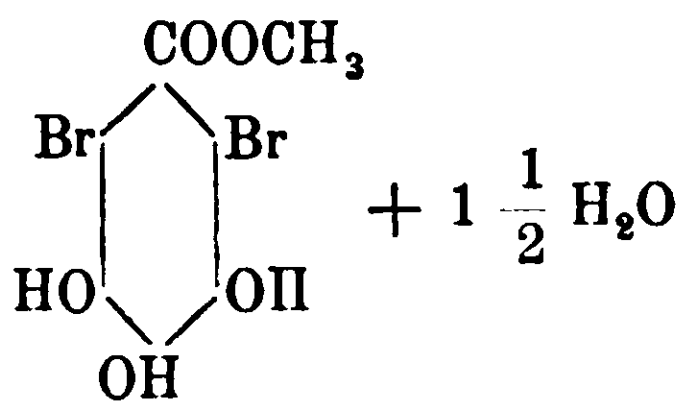
Debbo qui notare che il dibromogallato etilico trovasi descritto nell'opera di chimica organica di Beilstein [1] senza che sia fatta parola della sua acqua di cristallizzazione. Ciò proviene, probabilmente, dal fatto che nella memoria originale del Biétrix, mancano i risultati analitici della determinazione dell'acqua e vi si trova,

[1] II, 1923.

per errore tipografico, la frase *une molécule et dènuée* anzichè *une molécule et demie.*

Azione del bromo sul gallato metilico.

Dibromogallato metilico.



Il dibromogallato metilico è stato preparato da Biétrix facendo agire direttamente un eccesso di bromo sul gallato metilico, ma l'autore lo descrive come fusibile a 139° e come contenente una molecola d'acqua di cristallizzazione.

Io l'ho preparato seguendo le norme sopra prescritte per la preparazione del dibromogallato etilico, cioè a dire facendo agire due molecole di bromo, diluito in acido acetico, nell'etere metilico dell'acido gallico, anch'esso sciolto in acido acetico glaciale. Anche in questo caso il prodotto della reazione, diluito con acqua, venne estratto con etere ed il residuo, che si ottenne dallo svaporamento della soluzione eterea, venne purificato cristallizzando dall' acqua bollente.

Ho ottenuto così il dibromogallato metilico sotto forma di pagliette splendenti, che dopo essere state asciugate per parecchie giorni fra carta, diedero all'analisi i seguenti risultati:

Gr. 1,0636 di sostanza riscaldata a 100° in una corrente d'aria secca, perdettero gr. 0,0816.

Vale a dire su 100 parti: Acqua = 7,67.

La teoria per la formola $C_6Br_2COOH_3.(OH)_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$ richiede su 100 parti: Acqua = 7,32.

Mentre per la formola $C_6Br_2COOCH_3.(OH)_3 + H_2O$, proposta da Biétrix richiede su 100 parti: Acqua = 5,00.

Il dibromogallato metilico, da me preparato, fonde, dopo deacquificazione a 169°, vale a dire 32 gradi al disopra del dibromogal-

lato etilico, e quasi altrettanto al disopra della temperatura di fusione assegnata da Biétrix.

Per meglio confermare questo punto di fusione, ho cristallizzato la sostanza deacquificata dal benzolo bollente, dal quale, col raffreddamento, si separa in grossi prismi fusibili a 169°.

La seguente determinazione di bromo non lascia alcun dubbio sulla natura di questo composto. Infatti:

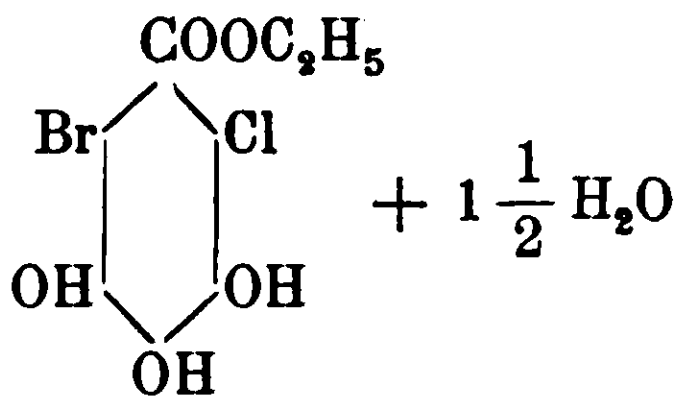
Gr. 0,3070 di sostanza, non deacquificata, diedero gr. 0,3183 di AgBr.

Vale a dire su 100 parti: Bromo = 44,11.

La teoria, per la formola $C_6Br_2COOCH_3 . (OH)_3 + 1\frac{1}{2} H_2O$, richiede su 100 parti: Bromo = 43,36.

Azione del bromo sul clorogallato etilico.

Clorobromogallato etilico



Questo composto è stato preparato facendo agire su gr. 5 di clorogallato etilico, sciolto in gr. 50 di acido acetico glaciale, gr. 3,50 di bromo, pure diluito in gr. 10 di acido acetico. Il prodotto della reazione, dopo essere stato abbandonato a sè stesso per una notte, venne diluito con acqua ed estratto con etere. La soluzione eterea nello svaporamento lasciò un residuo, che si purificò per ripetute cristallizzazioni dall'acqua bollente.

Si ottennero così dei cristalli, in forma di pagliette, fusibili a 134°-135° dopo deacquificazione.

La determinazione dell'acqua di cristallizzazione, ha dato i seguenti risultati:

Gr. 1,4710 di sostanza riscaldata a 100° in una corrente d'aria secca, perdettero gr. 0,1184.

Vale a dire su 100 parti: Acqua = 8,04.

La teoria, per la formola $C_6BrClCOOC_2H_5(OH)_3 + 1\frac{1}{2} H_2O$ richiede su 100 parti: Acqua = 7,97.

La determinazione di cloro e bromo ha dato i seguenti risultati:

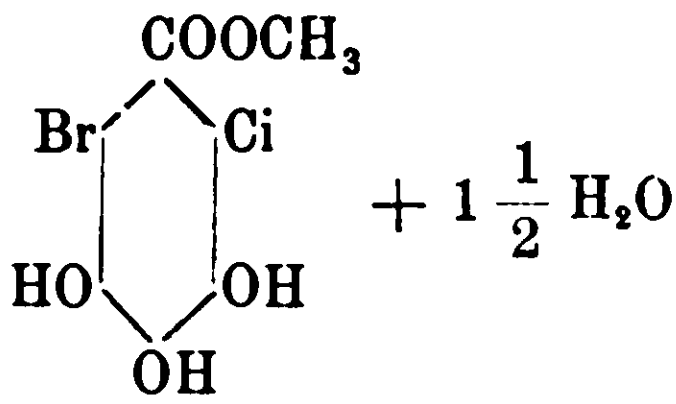
Gr, 0,3573 di sostanza idrata diedero gr. 0,3547 di AgCl + AgBr.

Vale a dire su 100 parti: Cl + Br = 34,58.

La teoria per la predetta formola richiede su 100 parti: Cl+Br = 34,12.

Azione del bromo sul clorogallato metilico.

Clorogallato metilico



Questo composto è stato preparato, come il clorobromogallato etilico, impiegando il bromo ed il cloroetere nei rapporti richiesti dai loro pesi molecolari.

Anche in questo caso il prodotto della reazione è stato purificato cristallizzandolo ripetute volte dall'acqua bollente, nella quale è molto solubile.

Il clorobromogallato metilico si presenta in pagliette gialle splendenti, le quali, deacquificate, fondono a 162°-163°.

La determinazione dell'acqua di cristallizzazione ha dato i seguenti risultati:

Gr. 1,0857 di sostanza idrata, riscaldata a 100° in una corrente d'aria secca, perdettero gr. 0,0913.

Vale a dire su 100 parti: Acqua = 8,39.

La teoria, per la formola $C_6BrClCOOCH_3(OH)_3 + 1\frac{1}{2} H_2O$ richiede su 100 parti: Acqua = 8,32.

La determinazione di cloro e bromo ha dato i seguenti risultati:

Gr. 0,3904 di sostanza deacquificata diedero gr. 0,4482 di AgCl+ AgBr.

Vale a dire su 100 parti: Cl + Br = 40.

La teoria, per la formola $C_6BrClCOOCH_3(OH)_3$, richiede su 100 parti: Cl + Br = 38,82.

Riassumo nel seguente quadro i derivati alogenati che ho ottenuto partendo dal gallato di metile e dal gallato di etile. In questo quadro sono compresi anche i derivati ottenuti in collaborazione al Prof. Mazzara.

Gettando uno sguardo comparativo sulle proprietà di questi composti si deduce anzitutto che i derivati alogenici fondono a temperatura più bassa degli eteri da cui provengono; che tanto i derivati bisostituiti del gallato etilico, quanto quelli del gallato metilico, cristallizzano con una molecola e mezzo d'acqua; si rileva altresì, come ho fatto osservare col Prof. Mazzara, che i derivati monoalogenati cristallizzano con una molecola d'acqua.

Riguardo poi ai punti di fusione di questi composti, si trova che i derivati metilici fondono a temperatura superiore dei rispettivi derivati etilici.

	Gallato etilico p. fus. 155°		Gallato metilico p fus. 198-199	
	Acqua di cristallizzaz.	Punto di fusione	Acqua di cristallizzaz.	Punto di fusione
Monocloro . .	1 molecola	106°	1 molecola	159°-160°
Dicloro	$1\frac{1}{2}$ „	133°-135°	$1\frac{1}{2}$ „	169°
Dibromo . . .	$1\frac{1}{2}$ „	137°	$1\frac{1}{2}$ „	169°
Clorobromo. .	$1\frac{1}{2}$ „	134°-135°	$1\frac{1}{2}$ „	162°-163°

Mi sia permesso por termine con l'espressione della dovuta gratitudine verso il Chiarissimo Professore Mazzara, il quale come mi usò la gentilezza di autorizzarmi a trattare ricerche a cui già Egli

stesso aveva dedicato il suo studio, così mi aiutò con amorevolezza nell'esame delle medesime.

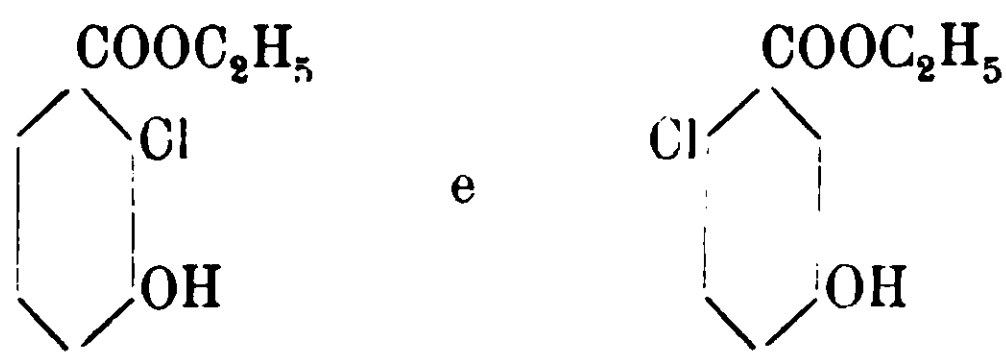
Parma — Istituto di Chimica Generale — Luglio 1901.

Sugli acidi cloro-bromo 3 ossibenzoici ed i loro eteri etilici;

nota di C. MARTINI.

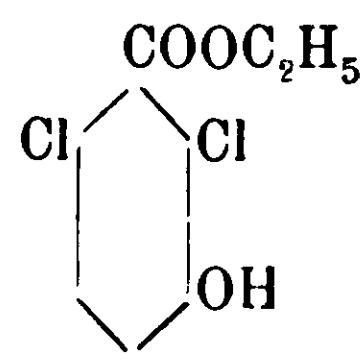
(Giunta il 29 luglio 1901)

Facendo agire una molecola di cloruro di solforile su di una molecola di etere etilico dell'acido metaossibenzoico, Mazzara [1] ottenne un miscuglio dei due monocloro eteri isomeri rappresentati dalle formule:



L'etere rappresentato dalla prima di queste due formule è solido se idrato, liquido se anidro; il secondo è liquido e non si idrata.

Più tardi, lo stesso Mazzara in unione a Bertozzi [2], dimostrò che facendo agire una molecola di cloruro di solforile su di una molecola dei detti eteri, si otteneva sempre uno stesso etere clorobisostituito, liquido, rappresentato dalla formula:



[1] Gaz. Ch. It. XXIX, p. I, pag. 371.
[2] Gaz. Ch. It. XXX, p. II, pag. 84.

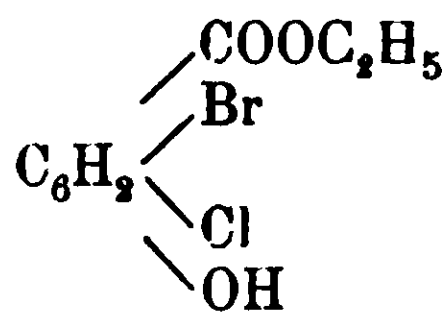
composto che permise di assegnare la costituzione al primo degli eteri sopra citati.

Le ricerche che formano l'oggetto della presente nota, tendono appunto a verificare se gli acidi e gli eteri cloro-bromo sostituiti dell'acido metaossibenzoico, presentano delle analogie coi dicloro derivati omologhi dell' acido metossibenzoico, ed in pari tempo a provare che, mentre per azione di una molecola di cloruro di solforile sopra gli eteri monocloro-sostituiti sopra ricordati si ottiene un solo dicloro-etero, per l' azione di una molecola di bromo se ne ottengono invece due, e ciò come conferma della diversa costituzione assegnata ai detti eteri.

Parte Sperimentale.

Azione di una molecola di bromo su una di etere etilico dell'acido 6 cloro 3 ossibenzoico (fus. 178°).

6 cloro 2 bromo 3 ossibenzoato etilico.



Gr. 9,5 di 6 cloro 3 ossibenzoato etilico preparato secondo il metodo seguito da Mazzara [1], furono disciolti in 3 parti in peso di acido acetico glaciale e trattati a freddo con gr. 8,42 di bromo (1 molecola) disciolto in acido acetico glaciale.

Il miscuglio fu lasciato a sè per circa 16 ore, quindi fu evaporato a bagno-maria, e ripreso con acqua fu trattato con soluzione diluita di carbonato sodico per neutralizzare l'acido acetico residuo. Si separò allora il bromocloro-etere sotto forma di una massa pastosa composta di una sostanza bianca cristallina, mista ad una sostanza oleosa giallo-bruna. Questa sostanza, asciugata fra carta alla pressa, fu ricristallizzata dall' etere di petrolio e quindi dal-

[1] Gaz. Ch. It. XXIX, p. I, pag. 340.

l'alcol acquoso, donde si depose in aghetti bianchi leggeri fusibili a 101-102^0, non contenenti acqua di cristallizzazione. Infatti:

gr. 0,6999 di sostanza, disseccati per 2 ore in corrente d'aria secca a 60-70^0, persero gr. 0,0014.

Cioè su 100 parti: acqua = 0,20.

La teoria per una molecola d'acqua richiede su 100 parti: acqua = 6,48.

All'analisi diede i seguenti risultati:

gr. 0,3126 di sostanza diedero gr. 0,3788 di miscuglio di AgCl ed AgBr, che ridotto allo stato di AgCl col metodo di Rose, diede AgCl;

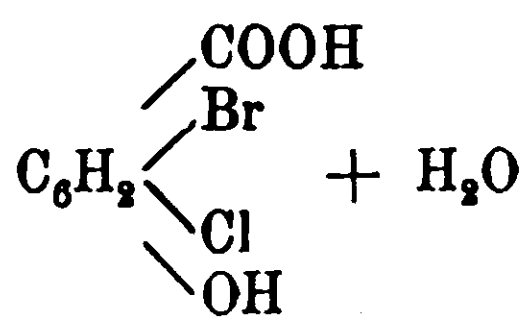
gr. 0,3178 corrispondenti a bromo 28,75 per 100.

Il calcolato per la formula data più sopra è: bromo 28,62 per 100.

La parte oleosa saponificata riscaldandola con potassa al 40 $^0/_0$ a bagno-maria per circa un'ora, e trattata con acido cloridrico, diede uno scarso precipitato bianco. Per purificarlo fu separato dal liquido ancora contenente parte oleosa bruna, e disciolto in soluzione diluita di carbonato ammonico; restò così indisciolta la parte resinosa, e la soluzione, separata e trattata con acido cloridrico diede un precipitato che venne purificato ricristallizzandolo più volte dall'acqua alcoolica, donde si separò in aghetti lunghi e fragili contenenti acqua. Quest'acido disseccato a 100^0, fonde a 194-195^0.

Azione di una molecola di bromo su una di acido 6 cloro 3 ossibenzoico (fus. 178^0).

Acido 6 cloro 2 bromo 3 ossibenzoico.



Gr. 6 di acido 6 cloro 3 ossibenzoico, ottenuto per saponificazione

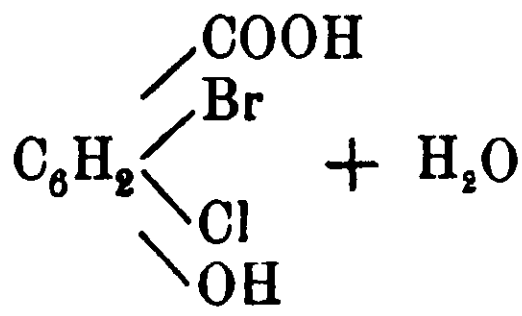
dell'etere etilico preparato col metodo usato da Mazzara [1], disciolti in 3 parti in peso d'acido acetico glaciale, furono trattati a freddo con gr. 4,6 di bromo (1 molecola) in soluzione acetica. Il miscuglio fu lasciato a sè per circa 16 ore. Si separarono dei piccoli aghetti bianchi che raccolti su filtro, ricristallizzati ripetutamente dall'acqua alcoolica e disseccati a 100°, fusero a 194-195°, come l'acido ottenuto dalla saponificazione della parte oleosa residua dalla preparazione del 6 cloro 2 bromo 3 ossibenzoato etilico. Dalla soluzione acetica residua dalla separazione del sopra descritto acido, per evaporazione a bagno-maria e ricristallizzazione dall'acqua alcoolica, si ottenne solo una piccola quantità di detto acido, ed un miscuglio di altri acidi che fu impossibile identificare data la scarsa quantità ottenutane.

Questo acido fusibile a 194-195° contiene una molecola d'acqua di cristallizzazione. Infatti:

gr. 0,9728 di sostanza disseccati a 100° in corrente d'aria secca, persero gr. 0,0624.

Cioè su 100 parti: acqua = gr. 6,41.

La teoria per la formula:



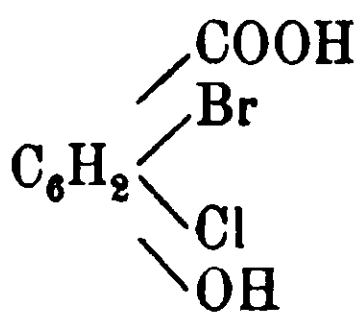
richiede su 100 parti: acqua = gr. 6,68.

All'analisi diede i seguenti risultati:

gr. 0,1736 di sostanza disidratata diedero gr. 0,2349 di miscuglio di AgCl ed AgBr.

Equivalenti su 100 parti a bromo 32,64.

La teoria per la formula:



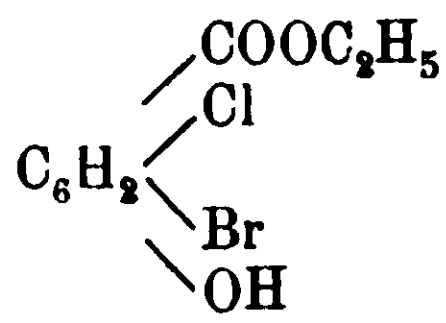
richiede su 100 parti: bromo 31,80.

[1] Gaz. Ch. It., XXIV, p. I, pag. 340.

Questo acido in soluzione acquosa dà con cloruro ferrico una colorazione violetto-bruna.

Azione di una molecola di bromo su una di etere etilico dell'acido 2 cloro 3 ossibenzoico (fus. 156°).

2 cloro 6 bromo 3 ossibenzoato etilico.



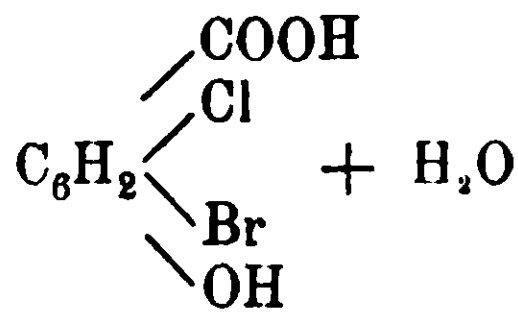
Gr. 15 di etere etilico dell'acido 2 cloro 3 ossibenzoico, ottenuto per azione di una molecola di cloruro di solforile sull'etere etilico dell'acido 3 ossibenzoico, disciolti in 3 parti in peso di acido acetico glaciale, furon trattati a freddo con gr. 11,96 di bromo (1 molecola) in soluzione acetica. Il miscuglio fu lasciato a sè per circa 24 ore; estratto con etere, la soluzione eterea fu trattata con carbonato sodico per liberarla dall'acido acetico. Evaporato l'etere solforico si ottenne un residuo liquido; raffreddato in miscuglio di ghiaccio e sale, si presentò come una massa pastosa che tornò liquida alla temperatura ambiente (24° C).

Tentata la distillazione in corrente di vapor d'acqua affine di purificare questo etere, solo traccio ne passarono nel collettore. Per stabilirne l'identità, fu allora saponificato con soluzione di potassa caustica al 35 %. Per ottenere una quasi completa saponificazione fu necessario riscaldare a bagno-maria per circa 3 ore, in modo da ridurre a metà la soluzione. Questa trattata con acido cloridrico diede un precipitato che fu disciolto in carbonato ammonico diluito per separarlo dalle traccie d'etere che ancora l'impregnavano. Riprecipitato con acido cloridrico e ricristallizzato dall'acqua alcoolica, fu ottenuto in piccoli cristalli pesanti, che disidratati fusero a 116-118° con principio di decomposizione.

Questo acido è in tutto simile a quello ottenuto per bromurazione diretta dell'acido 2 cloro 3 ossibenzoico descritto qui appresso.

Azione di una molecola di bromo su una di acido 2 cloro 3 ossibenzoico (fus. 156°).

Acido 2 cloro 6 bromo 3 ossibenzoico.



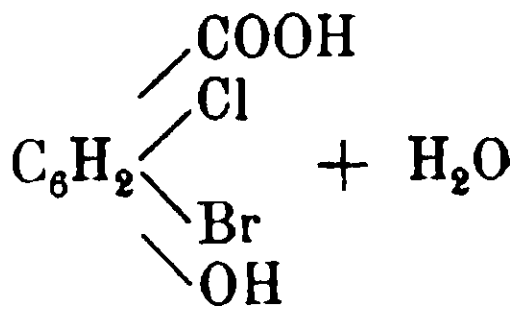
Gr. 15 di acido 2 cloro 3 ossibenzoico (ottenuto col metodo già avanti citato) furono disciolti in gr. 45 di acido acetico glaciale, e trattati a freddo con gr. 13,91 (una molecola) di bromo in soluzione acetica. Il miscuglio fu lasciato a sè per 14 ore, diluito con acqua ed estratto con etere, la soluzione eterea fu evaporata a bagno-maria e ripresa più volte con acqua affine di eliminare l'acido acetico residuo. Si ottenne una sostanza bianca, che ricristallizzata dall' acqua alcoolica si presentò come un miscuglio di una sostanza bianca leggera, e d'una in minuti cristalli. Con ripetute cristallizzazioni dall' acqua alcoolica si riuscì a separare il prodotto principale che è quello in piccoli cristalli pesanti, molto solubile in acqua bollente, ed una piccola quantità della sostanza bianca amorfa. Il primo simile in tutto all' acido ottenuto dalla saponificazione dell'etere avanti descritto, diseccato a 100° fonde a 116-118° cominciando a decomporsi, il secondo, che per la piccolissima quantità ottenuta non fu possibile identificare nè analizzare, fonde a 196-198°, e probabilmente non è che l'acido 6 cloro 2 bromo 3 ossibenzoico avanti descritto, forse proveniente da impurezza dell'acido 2 cloro 3 ossibenzoico impiegato.

L'acido 6 bromo 2 cloro 3 ossibenzoico (fus. 116-118°), contiene acqua di cristallizzazione. Infatti:

gr. 0,9335 di sostanza idrata disseccati per 25 ore in corrente d'aria secca, a 60-70°, persero gr. 0,0608.

Cioè su 100 parti: acqua = 6,51.

La teoria per la formula:



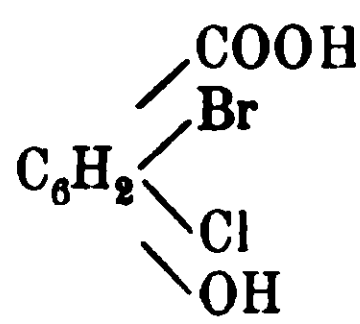
richiede su 100 parti: acqua = 6,68.

All'analisi diede i seguenti risultati:

gr. 0,2977 di sostanza disidratata, diedero gr. 0,3973 di miscuglio di AgCl ed AgBr.

Equivalenti su 100 parti a bromo 32,20.

La teoria per la formula:



richiede su 100 parti: bromo 31,80.

Questo acido con cloruro ferrico dà colorazione violetta.

Riassumendo, nella seguente tavola sono riportati i caratteri dei due bromo-cloro eteri e dei due bromo-cloro acidi ottenuti, paragonandoli a quelli dei dicloro eteri analoghi, e dei due acidi mono-cloro dai quali derivano:

Acido 6 cloro 3 ossibeozoico	anidro	fus.	178°
„ 2 „ 3 „	„	„	156°
6 cloro 3 ossibenzoato etilico	„		liquido
2 „ 3 „ „	„		„
2 „ 3 „ „	H_2O	fus.	58°
Acido 6 cloro 2 bromo 3 ossibenzoico	H_2O	„	194-195°
„ 2 „ 6 „ 3 „	H_2O	„	116-118°
„ 2 — 6 cloro 3 „	H_2O	„	122-124°
6 cloro 2 bromo 3 ossibenzoato etilico	anidro	„	101-102°
2 „ 6 „ 3 „ „	„		liquido
2 — 6 cloro 3 „ „	„		„

Dall'esame di questa tavola risulta evidente l'analogia nelle proprietà dei due acidi cloro-bromo 3 ossibenzoici e del dicloro 3 ossibenzoico, tutti e tre contengono una molecola di acqua di cristallizzazione, fatto che torna a conferma dell'ipotesi accennata

da Mazzara in una nota sui derivati alogenati dell'acido protocatechico ([1]).

L'analogia fra gli eteri etilici dei detti acidi si mantiene pure, giacchè tutti e tre sono anidri e presentano la stessa difficoltà a lasciarsi saponificare anche da soluzioni concentrate di idrato potassico.

Il fatto che l'acido 6 bromo 2 cloro 3 ossibenzoico si decompone già alla temperatura di fusione svolgendo acido bromidrico, sembra a bella prima non comune e pare allontanarlo dal suo isomero; ma al contrario tal fatto si spiega facilmente se si consideri che sebbene in detto acido l'atomo di bromo occupi nel nucleo la posizione di maggiore affinità, pure l'atomo di cloro che si trova al posto 2, tende anch'esso a portarsi nella posizione di maggiore affinità, ed alla temperatura di fusione dell'acido agisce come cloro libero spostando il bromo, e tale comportamento è anzi evidente conferma di quanto già aveva notato Peratoner ([2]) per il cloro, ed altri per il gruppo NO_2.

NOTA. — Quasi tutte le analisi di cloro e bromo qui riportate, ed alcune notate in altre pubblicazioni recentemente fatte in questo Istituto, sono crescenti nel valore trovato causa l'impurezza dell'ossido di calcio fornitoci.

C. M.

Parma. Istituto di Chimica Generale. 20 Luglio 1901.

([1]) Annunziata di prossima pubblicazione sulla Gaz. Ch. It.

([2]) Gaz. Chim. It. XXVIII, p. I, pag. 202.

Una singolare pila al cloruro cromico. (Sull'equilibrio elettrochimico tra varie forme di ossidazione).

nota di ARRIGO MAZZUCCHELLI.

(*Giunta il 19 luglio 1901*)

Nel trattato di elettrochimica dell'Haber [1] si parla di una singolare pila elettrica composta di un anodo di stagno, un catodo di platino, e una soluzione di cloruro cromico come liquido eccitatore, la quale ha una f. e. m. di circa 0,5 Volta, ma presenta la singolarità di non potere fornire corrente a freddo, perchè si polarizza immediatamente, mentre a caldo se ne può trarre corrente per un certo tempo, mentre si scioglie lo stagno nel cloruro cromico secondo la reazione $Sn + 2CrCl^3 = SnCl^2 + 2CrCl^2$. Se poi si raffredda l'elemento esaurito, ha luogo la reazione inversa, lo stagno si riprecipita allo stato polverulento, e l'elemento torna così in stato di fornire corrente a caldo.

L'Haber osserva che questa pila permette di trasformare direttamente calore in energia elettrica, ma si meraviglia, con ragione, come una stessa f. e. m. sia compatibile con due reazioni di senso opposto. Ciò mi ha indotto a intraprendere uno studio un po' più minuto di questa pila, su cui ben poco si conosce.

Essa è stata trovata nel 1886 da Willard Case, che ne prese un brevetto, e ne descrive il comportamento in un modo un po' differente [2]; egli dice che la pila, purchè composta di materiali puri, ha a temp. ordinaria una fem. nulla, la quale sale rapidamente coll'aumentare della temperatura e raggiunge un valore di 0,26 Volta a 95°, raffreddando, la f. e. m. ripassa all'incirca per gli stessi valori di prima, per ritornare quasi nulla a temp. ordinaria.

La pubblicazione del Case destò molto interesse, e la si trova riportata in quasi tutti i giornali di elettrotecnica dell'epoca, per-

(1) Pag. 177.

(2) Proc. roy. Soc. 1886, 348.

chè si sperava di potere rimpiazzare con quella pila i soliti elementi termoelettrici; ma non sembra che i risultati pratici siano stati molto soddisfacenti, perchè non se ne è sentito parlare più sino al 1895, in cui Skinner ha ripreso la questione [1], per correggere, come dice, un errore del Case, e misurando la f. e. m. della pila coll'elettrometro, ha trovato che essa possiede tanto a caldo che a freddo lo stesso valore, (circa 0,44 Volta a 15°, e 0,40 a 97°), e la differenza fra questi due stati consiste tutta nell'essere la pila molto più polarizzabile a freddo che a caldo, apparenza da cui si sarebbe lasciato indurre in errore il Case.

Sulla reazione che ha luogo in questo curioso elemento non si hanno molte indicazioni nella letteratura scientifica. L'osservò per la prima volta il Löwel, e la si trova riportata senza commenti nei comuni trattati di chimica inorganica (Dammer, Graham-Otto, Monografia di Moissan sul cromo, etc.) Il Löwel trovò che scaldando stagno con una soluzione di cloruro cromico si scioglie una buona parte del metallo, ma senza sviluppo di idrogeno, e senza che la soluzione assuma mai la colorazione bleu dei sali cromosi: raffreddando poi la soluzione, lo stagno riprecipita in pagliette lucenti [2]. La reazione ha luogo con tutta facilità, e si vede che le quantità di stagno disciolte e poi riprecipitate a freddo son veramente notevoli; tanto che si potrebbe benissimo, mediante una specie di termosifone riempito di cloruro cromico e contenente un pezzo di stagno nella parte calda, *distillare* continuamente questo metallo, come ha fatto Richards in un caso analogo pel rame [3]. L'interpetrazione del fenomeno non può esser dubbia, e l'aveva già trovata il Löwel: si tratta, diceva egli, che a caldo predomina la affinità dello stagno pel cloro, e perciò ha luogo una riduzione parziale del cloruro cromico, mentre a freddo riprende il sopravvento l'azione riducente del cloruro cromoso formatosi per la reazione $Sn + 2CrCl^3 = SnCl^2 + 2CrCl^2$, e ha luogo una precipitazione di stagno, precisamente come aggiungendo una soluzione bleu di clo-

(1) Phil. Mag. 39,444.

(2) Ann. de Ch. et Phys (3), 40, 43. È curioso che Mendelejeff nel suo trattato di chimica (pag. 968 della traduzione tedesca) attribuisce al Beketoff osservazioni analoghe, ma di senso precisamente opposto; lo stagno si scioglierebbe nei sali cromici a freddo, e ne riprecipiterebbe a caldo. Non so se si tratti di un errore di traduzione.

(3) Zeit. phys. Ch., 32, 324.

ruro eromoso a una di cloruro stannoso. Ma poichè le reazioni chimiche, come tutti gli altri fenomeni naturali, decorrono sempre nel senso di una diminuzione della *energia libera* (Helmholtz), e poichè la f. e. m. ne è la espressione diretta, dovrebbe aversi una variazione corrispondente di questa nella nostra pila a seconda del decorso della reazione, o almeno un comportamento ben differente da quello che, secondo l'ultimo lavoro dello Skinner, spetterebbe all'elemento del Case.

Alcune misure preliminari da me fatte han confermato quest'ultima supposizione.

Le pile studiate si componevano di piccoli tubi di vetro della capacità utile di 15-50 cm^3. L'anodo era costituito a secondo dei casi da amalgama di stagno, o da un bastoncino di stagno puro (perfettamente equivalenti circa la loro attività elettromotrice); la soluzione cromica era preparata sciogliendo il cloruro cromico anidridico violetto per mezzo di cloruro stannoso, o dello stagno stesso; come catodi servivano laminette di platino, platinate o no, di cui la massima superficie disponibile ammontava a circa 6 $cm.^2$. Dalle soluzioni era stata eliminata l'aria bollendole e raffreddandole poi in corrente di CO^2, che aveva gorgogliato per una soluzione bleu di cloruro cromoso onde trattenere le ultime traccio di ossigeno, e furon poi ricoperte da uno strato di petrolio alto 1 a 2 cm.

La misura della f. e. m. ebbe luogo col metodo di compensazione del Poggendoff e l'elettrometro di Lippmann modificato da Ostwald; come pile generatrici servivano due Danieli, il cui circuito era chiuso solo al momento della misura, e di cui paragonavo frequentemente la f. e. m. a quella di un elemento 1-Volta (v. Ostwald, Phys. Chem. Messungen) il cui uso è molto comodo a causa del piccolissimo coefficiente di temperatura, e ogni tanto, per confronto, con quella di un elemento Latimer-Clark, ammessa uguale, a 15^0, a 1,4336 Volta veri.

Determinai pure i singoli potenziali degli elettrodi per mezzo dell'elettrodo normale di Ostwald (Hg contro una soluzione satura di HgCl in KCl normale), nel quale aveva intercalato fra l'elettrodo proprio e la pila un bicchierino di vetro ripieno pure di KCl normale e chiuso da tappo di gomma, pel quale passava una bacchetta di vetro spesso che immersa più o meno permetteva di fare uscire, dopo le misure, alcune goccie di liquido dal tubo

di vetro, tirato in punta sottile per diminuire la diffusione, che era stato immerso nella soluzione della pila, e così conservare sempre pura la soluzione di KCl che riempiva l'apparecchio.

La temperatura delle pile era mantenuta costante mediante termostati della capacità di 8-10 litri; una temperatura assai vicina a 100° si otteneva immergendole nell'acqua di un bagnomaria in vivace ebollizione.

Le determinazioni eseguite con questi metodi han portato al risultato che non si può affatto parlare di una e. f. m. caratteristica della pila. Se la si rimette assieme più volte cogli stessi materiali e usando le consuete precauzioni di avvivare meccanicamente le superficie dallo stagno, e di lasciare soggiornare in antecedenza lungamente gli elettrodi di platino nella soluzione cromica che si intende di usare, non si arriva mai a risultati costanti. La f. e. m. è ora maggiore, ora minore (non mai oltre $^1/_2$ Volta) a seconda di circostanze apparentemente casuali. In ogni caso essa diminuisce lentamente col tempo, anche a circuito aperto; lo stesso effetto ha l'agitazione, che può portare brusche diminuzioni di potenziale sino a 0,1—0,2 Volta; questi salti bruschi cessano, se si fa gorgogliare per la soluzione un gas inerte, ma resta la diminuzione continua della f. e. m. che, seguitando le osservazioni per parecchi giorni, può ridursi a 0,07—0,08 Volta dove si ha che fare con piccoli volumi di liquido relativamente alla superficie dello stagno: altrimenti ci si arresta a valori di 0,10—0,15 Volta. Tutto ciò a temperatura ordinaria; se si riscalda la pila, la sua f. e. m. aumenta sempre; p. es. pel riscaldamento da 15° a 105° di 0,3—0,15 Volta, ma mantenendola a temperatura elevata, la fem cala anche qua a circuito aperto con rapidità più o meno grande, ma sempre maggiore che a temperatura ordinaria, e più coll'agitazione. Se si raffredda, non riassume mai la f. e. m. che aveva prima di essere scaldata, ma sempre una minore.

Come si vede, il comportamento della pila non corrisponde nè a quello osservato da Case nè a quello di Skinner; la sua irregolarità stessa però lascia capire come questi due sperimentatori sian potuti arrivare a risultati così differenti; anzi contradittori. Un po' di luce sulla confusione dei fatti sperimentali può aversi studiando la natura della reazione a cui è dovuta la f. e. m. di questa pila.

Essa appartiene alla categoria dei cosidetti elementi di riduzione, dove cioè si ha il passaggio di un sale metallico da una forma di ossidazione superiore a una inferiore. L'equilibrio tra le varie forme di ossidazione è una questione che è venuta recentemente a destare l'interesse degli elettrochimici, ed abbiamo varie pubblicazioni in proposito di Luther, Bodländer, Abel ecc. Il suo studio, sebbene interessantissimo e ricco di promesse per la chimica inorganica, non richiede però nessun principio nuovo, ma si basa essenzialmente sulla geniale teoria osmotica dei fenomeni elettrochimici che dobbiamo al Nernst, ed è appunto fondandomi su questa teoria, e in particolare sull'applicazione che ne ha fatto Abel in un suo recente lavoro [1] che io sviluppo qui le formule che servono a spiegare il caso nostro.

Supponiamo, per prendere il caso più generale, un metallo M_2 immerso in una soluzione contenente un sale del metallo M_1 nelle due forme M_1X^m, M_1X^n, ove X un residuo alogenico monovalente, e $m > n$: avrà luogo fra M_2, supposto p- valente, e il sale una reazione, secondo la equazione

$$pM_1X^m + (m-n)M_2 = pM_1X^n + (m-n)M_2X^p$$

la quale si arresterà quando tra le concentrazioni dei vari sali, o piuttosto, tenendo conto della teoria di Arrhenius, dei vari joni, sussisterà la relazione

$$1) \qquad \frac{[\overset{n}{M}_1]^p \cdot [M_2]^{m-n}}{[\overset{n}{M}_1]^p \cdot P^{m-n}} = K$$

ove K la costante di equilibrio isotermo, P la tensione di dissoluzione del metallo M_2, M_2 la concentrazione dei suoi joni, $\overset{n}{M}_1$, $\overset{m}{M}_1$ quella delli joni n- e m- valenti del metallo M_1. A questo punto il potenziale del metallo M_2 rispetto alla soluzione sarà dato dalla formula di Nernst

$$\frac{RT}{p} \log. \frac{P}{M_2}$$

[1] Zeit. f. Anorg. Ch. 26, 361.

mentre la soluzione impartirà a un elettrodo di platino o altro metallo inattaccabile immerso in essa, un potenziale di riduzione, dato da

$$\frac{RT}{m-n} \log \frac{\overset{n}{M_1}}{\overset{m}{M_1}} \frac{1}{\sqrt[p]{K}}$$

cioè, che tenga presente la 1), *lo stesso potenziale* dell'anodo M_2.

Nel caso speciale di $M_2 = M_1$, e cioè che si disciolga lo stesso metallo ch'è capace di dare le due forme di ossidazione, si arriva naturalmente alle stesse conclusioni, ove si sostituisca M_1 a M_2, e n a p nelle formule precedenti: la reazione è allora $nMX^m + (m-n) M = mMX^n$, e l'equazione di equilibrio:

$$2) \qquad \frac{[\overset{n}{M}]^m}{[\overset{m}{M}]^n \, P_n{}^{m-n}} = K$$

Il potenziale del metallo può però esprimersi in due modi, secondo che ci si riferisce agli joni al massimo o agli joni al minimo, per ognuno dei quali si ha una speciale tensione di dissoluzione P_m e P_n; pei primi ho

$$\frac{RT}{m} \log \frac{P_m}{\overset{m}{M}}, \text{ e pei secondi } \frac{RT}{n} \log \frac{P_n}{\overset{n}{M}}$$

Trattandosi di una soluzione in equilibrio chimico col metallo i due potenziali devono evidentemente essere uguali, altrimenti si arriverebbe all'assurdo del moto perpetuo; cioè deve aversi la reazione

$$3) \qquad \left(\frac{P_m}{\overset{m}{M}}\right)^n = \left(\frac{P_n}{\overset{n}{M}}\right)^m$$

che paragonata colla 2) ci dà:

$$K = \left(\frac{P^n}{P_m}\right).$$

Per tal modo il potenziale del catodo di platino è dato da [1],

$$\frac{RT}{m-n} \log \frac{\overset{n}{M}}{\overset{m}{M}} \cdot \frac{P_m}{P_n}$$

che tenendo presente la 3) può convertirsi in

$$\frac{RT}{m} \log \frac{P_m}{M_m} \text{ oppure } \frac{RT}{n} \log \frac{P_n}{\overset{n}{M}}$$

cioè ancora lo *stesso potenziale dell'anodo solubile.*

Luther [2] riferendosi soprattutto al 2° caso, ha preveduto e dimostrato sperimentalmente l'uguaglianza dei potenziali pel sistema $Cu + CuSO^4 \rightleftharpoons Cu^2SO^4$, ma la equipotenzialità pel sistema di un metallo in equilibrio coi sali di un altro metallo, sebbene, come abbiam visto, prevedibile dalla teoria, non è stata finora enunciata esplicitamente da nessuno, e tanto meno verificata sperimentalmente. La pila studiata nel presente lavoro ne offre, come vedremo, il primo esempio.

In essa abbiamo un equilibrio fra lo stagno e i sali cromoso-cromici. Veramente potrebbe osservarsi che si ha anche un equilibrio fra lo stagno e le sue due forme di osservazione, perchè il $CrCl^3$ deve pure ossidare a $SnCl^4$ una parte dello $SnCl^2$; ma poichè evidentemente $CrCl^3$ ossiderà l'$SnCl^2$ solo fino al punto che il sistema $SnCl^4$, $SnCl^2$ abbia lo stesso potenziale di ossidazione dell'altro $CrCl^2$, $CrCl^3$, si vede che quando lo stagno sarà in equilibrio col sistema cromoso-cromico lo sarà pure, pel principio dell'equivalenza (v. Nernst, Theoretische Chemie, II ed., 408) collo stannoso-stannico, e se non lo sarà con l'uno non lo sarà neppure coll'al-

(1) Abel (l. c. pag. 366), dà per il potenziale di ossidazione (Entladungs *potential*) la espressione:

$$RT \log \frac{\overset{n}{M}}{\overset{m}{M}} \cdot \frac{Pm}{Pn},$$

ma codesta espressione indica solo la variazione dell'energia libera nel passaggio di un jone M dalla forma MX^m alla MX^n, mentre il potenziale rispettivo è uguale a detta variazione divisa per la valenza del fenomeno, cioè m—n.

(2) Zeit. phys. Chem. 36, 395.

tro. Possiamo così riferirci solo al sistema $SnCl^2$, $CrCl^2$, $CrCl^3$ senza tener conto del $SnCl^4$ la cui concentrazione, date quelle degli altri cloruri, è univocamente determinata.

Vediamo ora d'interpretare il comportamento della pila del Case. Appena messo assieme l'elemento, l'anodo di stagno assumerà un potenziale corrispondente alla quantità di stannojoni già esistenti nella soluzione, o che si formano per l'azione di un po' di ossigeno non mai eliminabile completamente, mentre il catodo di platino ne assumerà uno determinato dal rapporto tra le concentrazioni dei cromico- e dei cromoso joni che non mancano mai nelle soluzioni cromiche (1), rapporto ben differente da quello che corrisponde alle concentrazioni di equilibrio, e più spostato dalla parte del sale cromico; perciò (v. formule precedenti) il potenziale del platino sarà superiore a quello dello stagno, e la f. e. m. avrà un certo valore finito. Ma si capisce facilmente la poca importanza e la poca durata di questo valore iniziale pensando che subito deve incominciare la riduzione (2) del sale cromico per parte dello stagno, con conseguente abbassamento del potenziale del platino, ed è chiaro che dipende da circostanze, affatto secondarie, di superficie dell'anodo e forma del recipiente, se questa riduzione al momento della misura sarà più o meno avanzata, e la f. e. m. della pila avrà un valore più o meno grande: è chiaro pure come per tal modo essa deve diminuire continuamente col tempo, e come diminuzioni più brusche sian dovute all'agitazione del liquido, la

(1) Una soluzione di cloruro cromico (e così di qualunque altro sale al massimo, anche se preparato con tutta cura, anche se in presenza di acqua regia, o cloro, o un altro ossidante qualunque) contiene sempre una certa quantità (sebbene incomparabilmente piccola) di sale cromoso perchè altrimenti, secondo le formule sopra riportate, dovrebbe possedere un potenziale di ossidazione infinito. Un passo di Abel (l. c. pag. 364) dove dice che non si possono ottenere, neppur teoricamente, soluzioni di sali al minimo pure, cioè esenti di sale al massimo, ma bensì soluzioni pure di sale al massimo, sembra contraddirmi; se non che Abel deve intendere per soluzioni *pure* quelle in cui, mettiamo, il rapporto fra gli atomi di cromo e quelli di cloro è esattamente $CrCl^3$; ma in queste una parte del $CrCl^3$ deve essere dissociata in $CrCl^2$ e Cl^2 *libero*. E ciò risulta anche da quanto dice Abel a pag. 370. Volendo parlare con tutto rigore occorre piuttosto dire che *qualunque* forma di ossidazione esiste solo in presenza di *tutte le altre possibili*.

(2) Riduzione del resto, già principiata dallo stagno mediante il quale si è sciolto il $CrCl^3$ anidridico, sebbene alcune volte, per annullare appunto tale riduzione, facessi gorgogliare lungamente nella soluzione già preparata una corrente d'aria, che poi scacciavo col CO^2, come di sopra ho detto.

quale porta a contatto col platino gli strati liquidi che erano a contatto collo stagno, e nei quali, per conseguenza, la riduzione era più progredita. A questo modo dovrebbe arrivarsi teoricamente al potenziale zero: che non si ottenga, si spiega pensando alla piccola velocità della reazione (velocità che va ancora diminuendo col calare della f. e. m., a cui, secondo Ostwald, può porsi in prima approssimazione proporzionale) a causa della quale bastano quantità minime di O^2 che diffonda anche attraverso il petrolio per ritrasformare una parte del $CrCl^2$ in $CrCl^3$ e aumentare così il potenziale di ossidazione della soluzione.

La teoria mostra così che la causa della variazione della fem. deve risiedere soprattutto nel catodo, ma una parte pure ne spetta all'anodo se, come dice Skinner, si mette assieme la pila con una soluzione che contenga poco o punto stagno: allora il potenziale dell'anodo da principio è basso, cioè spostato dalla parte dello zinco, per causa della scarsità di stannojoni, e risale quando, col progredire della reazione, ne aumenta la concentrazione. Si può rendere questa variazione insignificante aggiungendo subito alla soluzione una certa quantità di sale stannoso, p. e. rendendola normale rispetto all'equivalente di $SnCl^2$.

La teoria pure spiega l'aumento della f. e. m. colla temperatura: poichè a caldo la quantità di stagno che si può sciogliere è maggiore, vuol dire che aumenta il valore di K nell'equazione di equilibrio

$$\frac{(\overset{II}{Cr})^2 . Sn}{(\overset{III}{Cr})^2} = K$$

e per conseguenza, finchè la concentrazione dei vari joni rimane circa uguale a quella che era a freddo, deve aumentare la f. e. m. della pila, come si dedurrebbe dalle solite formule; ma essa deve poi ancora diminuire quando, per l'azione riducente dello stagno, aumenta la quantità di cromoso-, e diminuisce quella di cromijoni. Poichè a temperatura elevata la velocità di reazione è maggiore, si capisce come la diminuzione della f. e. m. deve essere più rapida che a freddo: anzi, a questo modo può perfino ottenersi quell'annullamento della f. e. m. cui non si arriva a temperatura or-

dinaria. Se infatti si continua il riscaldamento per alcune ore (e 100^0 è la temperatura più favorevole per queste osservazioni) si vede che la f. e. m. finisce col ridursi, con regolare decremento, a zero, anche a circuito aperto. Veramente qua può farsi la stessa obiezione che si muove Luther in un caso analogo: egli mostra che in una soluzione di $CuSO^4$, Cu^2SO^4 in equilibrio col Cu metallico un elettrodo di platino assume lo stesso potenziale di uno di rame, e si preoccupa di provare che non si è deposto rame sul platino. L'obiezione è perfettamente giusta, e anzi, dirò di più, se nel caso mio si continua il riscaldamento per lunghe ore si finisce realmente col trovare un po' di stagno depositato sul platino, e perciò non do tanto valore alla uguaglianza definitiva dei poteziali quanto piuttosto al lento e regolare decremento nel potenziale del platino che la precede, decremento che non può essere dovuto a un deposito di stagno, appunto perchè basterebbe una traccia minima di questo per dare al platino un potenziale non vicino, ma *identico* a quello dello stagno. Il punto di equipotenzialità dei due elettrodi è qualcosa di estremamente delicato, poichè a causa del fortissimo coefficiente di temperatura della reazione basta l'aumento di forse un grado per fare assumere al platino un potenziale superiore, come basta una diminuzione corrispondente per provocare la precipitazione di un po' di stagno; e si capisce, come, con un apparecchio posto dentro un bagnomaria bollente è quasi impossibile evitare che, una volta o l'altra, abbia luogo un lieve e momentaneo raffreddamento.

Quando poi si raffredda la soluzione dopo che se ne è stabilito l'equilibrio a temperatura elevata, allora, poichè la costante d' equilibrio torna a diminuire, si vede che la concentrazione dei eromosojoni si trova ad essere maggiore di quella che corrisponde all'equilibrio a temperatura ordinaria e però dovrebbe aversi pel platino un potenziale inferiore a quello dello stagno, e per conseguenza un'inversione della f. e. m., ma questa non potrà aver mai luogo, perchè trovandosi nella soluzione una quantità equivalente di cloruro stannoso questa reagirà col cloruro cromoso, con formazione di cloruro cromico e precipitazione di stagno metallico sinchè si siano stabilite le concentrazioni d'equilibrio, e la relativa uguaglianza dei potenziali. Tutto questo è confermato dalla esperienza, e anzi questa ci fornisce una nuova prova dell' intimo

legame fra l'equilibrio chimico nella soluzione e la differenza di potenziale dei due elettrodi, perchè se si raffredda la soluzione quando la fem. ha un valore ancora abbastanza elevato non si ha precipitazione di stagno a freddo, appunto perchè allora la reazione non è progredita tanto da essersi sorpassate le concentrazioni d'equilibrio, mentre lo si ha, e abbondante, se si attende, per interrompere il riscaldamento, che la pila abbia assunto una f. e. m. nulla o quasi. In tal caso si ha anche a temperatura ordinaria la f. e. m. zero, e non solo col vecchio elettrodo di platino (che è troppo naturale!), ma anche con un nuovo, fasciato di carta da filtro e immerso nella soluzione dopo che questa è alla temperatura dell'ambiente da parecchie ore, e lo stagno si è deposto interamente, come polvere cristallina, dalla soluzione perfettamente limpida. Questa f. e. m. nulla dura solo per alcune ore, poi assume un piccolo valore di 0,07-0,05 Volta, dovuto alla facilissima ossidabilità del cloruro cromoso; e perciò anche che il fenomeno può osservarsi bene solo dove il volume della soluzione (che era sempre normale rispetto al $CrCl^3$), e perciò la quantità di cloruro cromoso contenutavi è maggiore, e per la stessa ragione non si son finora potuto osservare le relazioni costanti che devono, teoricamente, aversi tra il potenziale della soluzione bollente, e quello della stessa raffreddata immediatamente.

Comunque sia, si vede come per tal modo può arrivarsi a quella uguaglianza dei potenziali che la teoria faceva prevedere. Ci si potrebbe arrivare in un'altra maniera, cioè aggiungendo $CrCl^2$ una soluzione di $SnCl^2$; anche quà si precipiterà tanto stagno e si formerà tanto $CrCl^3$ finchè sian raggiunte le concentrazioni di equilibrio, ma la esperienza riesce meno bene, e la ragione è questa. L'azione fra $CrCl^2$ e $SnCl^2$ ha luogo con tanta rapidità che tutto il $CrCl^2$ si ossida con le prime porzioni di $SnCl^2$ con cui viene a contatto, prima ancora che si sia potuto operare il rimescolamento completo della soluzione, e resta così una parte di soluzione stannosa che non ha reagito col $CrCl^2$, ma che è a un potenziale più elevato, pel $SnCl^4$ che sempre contiene, e questa fa crescere il potenziale del platino rispetto allo stagno. Ciò se si è usata una piccola quantità di $CrCl^2$; se se ne è usato un eccesso, è chiaro che ne rimarrà sempre una quantità sufficiente per ridurre anche l'$SnCl^2$ di quegli strati liquidi che vengono a contatto della soluzione ero-

mosa solo dopo un completo rimescolamento; ma allora c'è un altro inconveniente. Le soluzioni cromose un po' concentrate non conferiscono a un elettrodo di platino il loro vero potenziale di riduzione ma uno, molto più elevato (meno negativo) dovuto all'idrogeno che si sviluppa per decomposizione dell'acqua [1]:

$$CrCl^2 + H^2O = CrCl^2 . OH + H.$$

E infatti quando aggiunsi a una soluzione stannosa diluita tanto $CrCl^2$ da aversi una soluzione di colore bleu, lo stagno assunse un potenziale bassissimo, rispetto alla soluzione, sino a -0,20 Volta, per la piccolissima quantità di stannojoni rimasti in soluzione, ma il platino aveva un potenziale molto superiore, sino a+0,1 Volta.

Adesso ci possiamo meglio render conto dei risultati del Case e dello Skinner. Lo Skinner, come si vede dalla figura annessa alla sua pubblicazione, usava come catodo un amalgama di stagno, che avendo piccola superficie non riduceva quasi punto la soluzione cromica a freddo, e assai poco a caldo; e da ciò la invariabilità quasi completa della fem, che tuttavia ha trovata un po' più bassa a caldo (appunto a causa della maggior riduzione) contro quanto hanno osservato il Case ed io. Probabilmente pure egli non ha continuato le sue osservazioni per un tempo sufficiente. Se poi gli è sfuggita la diminuzione di f. e. m. che ha luogo in ogni caso pel raffreddamento deve essere stato perchè non ha posta cura sufficiente nell'escludere l'aria atmosferica come invece ha fatto, e lo nota esplicitamente, il Case. Del resto l'errore dello Skinner è facilmente giustificabile quando si pensi all'estrema sensibilità dei potenziali di riduzione, e alla ossidalità straordinaria dei sali cromosi. Anzi, fa specie come Case abbia potuto ottenere senz'altro a temperatura ordinaria quella f. e. m. zero che io non sono mai arrivato a raggiungere; ma forse egli procedette alle misure solo dopo che, scaldando una prima volta la pila, ne aveva, senza saperlo, stabilito le concentrazioni di equilibrio: può anche darsi che abbia avuto una certa influenza il metodo di misura, se, come crede lo Skinner, egli determinò la f. e. m. con un metodo dinamico, mediante un voltametro.

[1] Peters, Zeit. phys. Ch. 26, 192.

Comunque sia, la pila del Case non rappresenta, dal punto di vista pratico, una idea molto felice. Il contatto immediato dello stagno col depolarizzatore ($CrCl^3$) offre largo campo ad una azione locale, che tuttavia non sarebbe un guaio insormontabile, data la facilità con cui si può rigenerare l'elemento; ma c'è poi una questione più grave che il Case, almeno per quel che risulta dalle sue pubblicazioni, non mise a sè stesso: quella del rendimento, che è infimo. Sembra che la riduzione del cloruro cromico si compia solo al contatto dello stagno, e che sull'elettrodo di platino non abbia luogo altro che un debole sviluppo d'idrogeno, appunto come se, invece di cloruro cromico, l'elettrolite fosse una soluzione assai diluita di HCl; questo almeno risulta da saggi qualitativi che ha fatto chiudendo il circuito della pila scaldata a 100° su un voltametro a rame di piccola resistenza, e sta del resto d'accordo colla gran difficoltà con cui si possono ridurre i sali cromici mediante la corrente elettrica. E questo mostra che non ci sarebbe nessun vantaggio a trasformare la pila in una a due liquidi, per esempio Sn, $SnCl^2$ $CrCl^3$. Pt, la quale, se non fosse così, fornirebbe un nuovo interessante esempio di elemento di trasformazione, la cui teoria, dopo quanto è stato esposto nelle pagine precedenti, non presenterebbe nessuna difficoltà.

La dimenticanza in cui è caduta questa pila così promettente sembra confermare questo mio giudizio. L'unico interesse che essa può avere è dal lato scientifico, ma non perchè, come dice Haber, permetta di trasformare direttamente calore in energia elettrica, o perchè con essa si possa eseguire un ciclo di Carnot come dice Skinner; un ciclo di Carnot, dove una parte dell'energia termica si trasforma in elettrica può eseguirsi, teoricamente, con qualunque pila, perchè i fenomeni elettrochimici sono reversibili. Tutta la sua importanza sta nel fortissimo coefficiente di temperatura delle reazione che in essa ha luogo, pel quale si può facilmente raggiungere l'equilibrio chimico ed elettrico tra le varie forme di ossidazione, equilibrio che la teoria fa prevedere dovere aver luogo sempre, ma che probabilmente in tanti altri casi non sarà facile trovare.

Si può ora porsi la questione, quale sia la causa di questa grande variabilità dell'equilibrio colla temperatura; se cioè sia lo stagno che a temperatura elevata diviene più riducente, più simile allo

zinco, o la soluzione cromica che diviene più ossidante, ossia più riducibile. La risposta può aversi facilmente determinando, mediante un confronto coll'elettrodo normale, come varino colla temperatura i due singoli potenziali, dello stagno e del platino, (ossia della soluzione cromica) poichè appunto il potenziale elettrico è la misura diretta della loro capacità riducente o ossidante. Si trova così che il potenziale dello stagno varia pochissimo, e infatti il coefficente di temperatura della sua tensione di dissoluzione in una soluzione normale di $SnCl^2$ si calcola, in base al potenziale di -0,085 Volta trovato dal Neumann, e al calore di jonizzazione di 2,0 grandi calorie dato da Ostwald, si calcola dico a solo -0,28 millivolta per grado [1]. Invece quasi tutta la variazione è dovuta all'elettrodo di platino, ed è quindi la soluzione cromica che diviene più ossidante coll'innalzarsi della temperatura. Allora i fenomeni stessi che han luogo collo stagno devono aversi anche con un altro metallo, il piombo, per esempio. Esso nella scala elettrochimica si trova assai vicino allo stagno, e d'altra parte le sue soluzioni si riducono facilmente per l'azione dei sali cromosi, dando un precipitato nero, voluminoso, che per agitazione del liquido si riunisce in grumi, e schiacciato con bacchetta di vetro assume l'apparenza e la lucentezza del piombo metallico.

Infatti se si bollono delle strisce di piombo con una soluzione di cloruro cromico, sotto uno strato di paraffina per evitare l'azione ossidante dell'aria, per raffreddamento si ha un precipitato copioso di $PbCl^2$, ma eliminato questo con acqua bollente restano grumi neri, non molto abbondanti, ma affatto simili a quelli ottenuti per l'azione del cloruro cromoso sui sali piombici, solubili facilmente nell'HNO^3 concentrato, la cui soluzione dà con HCl, con K^2CrO^4 e con H^2SO^4 i precipitati caratteristici dei sali di piombo. Questo mostra che, mentre, secondo Richards, può aversi un rame molto puro facendolo *cristallizzare* dalla sua soluzione nel $CuSO^4$, lo stesso non può dirsi per lo stagno cristallizzato dal $CrCl^3$, perchè almeno il piombo si depone con esso.

All'analogia nel comportamento chimico corrisponde quella nel comportamento elettromotore. Se nella pila del Case si sostituisce all'amalgama di stagno quello di piombo, preparato per elettrolisi

(1) V. Ostwald, Allg. Ch. II Ed., 2,957.

dell'acetato, si han su per giù gli stessi fenomeni: diminuzione graduale nella f. e. m. a temperatura ordinaria, aumento innalzando la temperatura della pila, poi diminuzione successiva mantenendo la pila a temperatura elevata, diminuzione rapidissima raffreddando a un tratto la pila. L'unica differenza che ho osservato è una maggiore difficoltà a raggiungere il valore zero per la f. e. m.; anche mantenendo lunghe ore la pila a 100°, non si arriva a f. e. m. minori di 0,15, nè raffreddando bruscamente la soluzione si scende oltre 0,04 V, ma lasciando a sè la pila la sua f. e. m. risale sin verso 0,8-0,9 Volta. Questi fenomeni non si hanno colla pila allo stagno; e sebbene gli studi in proposito non siano ancora terminati, sembra che ciò stia in relazione col fatto che, collo stagno, il quale è capace di dare due forme di combinazione, la riduzione del $CrCl^3$ può aver luogo o per l'azione diretta del metallo, o per l'intermediario del miscuglio $SnCl^2$, $SnCl^4$; l'ultimo processo avrebbe luogo più rapidamente del primo, e perciò qua si avrebbe una accelerazione catalitica della riduzione; invece coll'elettrodo di piombo tale catalisi non ha luogo, e così si fa maggiormente sentire l'azione ossidante dell'aria, alla quale è dovuto indubbiamente l'aumento di f. e. m. della pila al piombo, perchè esso non ha luogo finchè si mantiene un'atmosfera di CO^2 puro sopra il petrolio che ne ricuopre la superficie.

Teoricamente, gli stessi fenomeni che si hanno col piombo e collo stagno dovrebbero aversi con qualunque altro metallo: tutti, infatti, devono sciogliersi nel cloruro cromico con maggiore abbondanza a caldo che a freddo. Realmente, nei Fortschritte der Physik für 1886 si trova indicato che nella pila del Case il ferro può prendere il posto dello stagno, ma io non credo che ciò sia possibile nel senso che il ferro, dopo essersi sciolto a caldo, riprecipiti a freddo, perchè le soluzioni ferrose non precipitano neppure per l'azione di una soluzione cromosa bleu, ottenuta per l'azione dello zinco sul cloruro cromico, e senza dubbio molto più riducente della soluzione, ancora fortemente verde per cloruro cromico, che si ottiene, sec. Löwel, per l'azione del ferro su questo. Lo stesso dicasi pel nickel, mentre il rame, che è facilmente ridotto dalle sue soluzioni per l'azione del cloruro cromoso, neppure bollito 7 od 8 ore con cloruro cromico (naturalmente, sotto paraffina) dà poi un qualsiasi precipitato metallico per raffredda-

mento. Questi fenomeni stanno in rapporto col carattere elettrochimico dei vari metalli, perchè se il metallo è molto elettronegativo potrà ridurre solo poco la soluzione cromica, sarà pochissima la quantità che di esso in corrispondenza si scioglie, e s'intende come debban passare inavvertite le variazioni di una quantità così piccola; se invece è molto elettropositivo, la riduzione sarà assai spinta, la percentuale di sale cromico nel miscuglio assai piccola, e piccola per conseguenza la sua variazione colla temperatura, e la quantità di metallo che si scioglie in più a caldo; senza contare che le fasi del fenomeno non saranno neppure accessibili all'esperienza, perchè le soluzioni ricche di sale cromoso si decompongono spontaneamente a caldo. Si vede così come lo stagno e il piombo, che occupano nella scala elettrochimica una posizione intermedia, debbano trovarsi particolarmente favoriti rispetto agli altri metalli.

Strettamente connessa a questa questione è l'altra del potenziale di riduzione che assumono miscugli in proporzioni variabili di sali cromosi e cromici. Il Peters nel suo bel lavoro con cui confermò quantitativamente la teoria di Nernst pei miscugli ferrosoferrici non potè arrivar altro che a risultati generici coi sali del cromo. Egli, servendosi di elettrodi in platino platinato trovò [1] che non si può per tal modo misurare il vero potenziale di riduzione della soluzione cromosa, perchè questa in contatto del platino si decompone secondo l'equazione:

$$2\,CrCl^2 + H^2O = 2\,CrCl^2OH + H^2$$

inoltre che il potenziale che si misura è soggetto a molte oscillazioni, ma non si risente affatto dell'aggiunta di sale cromico, come tuttavia vorrebbe la teoria del Nernst, onde l'A. ne conclude che esso è dovuto all'idrogeno occluso dal platino, e che i sali cromici devono reagire solo con grandissima inerzia. Le variazioni nella f. e. m. della pila del Case studiato nel presente lavoro, e dove pure si aveva un catodo di platino immerso in una soluzione cromica, dimostrano che il comportamento attribuito dal Peters ai sali cromosi non è generale, ma che dove si ha poco sale cromoso contro molto cromico l'elettrodo di platino mostra il vero poten-

[1] Zeit. ph. Ch. 26, 192.

ziale di riduzione della soluzione; abbiamo infatti visto che esso può assumere quasi lo stesso potenziale dell'anodo di piombo, e la termodinamica ci prova essere impossibile che la soluzione, ridotta dal piombo, ne abbia uno inferiore. È però esatto, e l'ho verificato, che nelle soluzioni più ricche di sale cromoso il platino mostra un potenziale, positivo [1] rispetto al liquido, che non sta affatto in relazione colle fortissime proprietà riducenti di questo. Ma se esso è dovuto a una decomposizione dell'acqua con sviluppo d' idrogeno, può vedersi se non si possono raggiungere potenziali più bassi usando come elettrodo quei metalli che, secondo Caspari, permettendo all'idrogeno di raggiungere alti gradi di soprasaturazione, indirettamente impediscono simile decomposizione, p. es. stagno o mercurio; infatti abbiamo già veduto che un elettrodo di stagno in una soluzione cromosa può assumere potenziali bassissimi, e realmente ho ottenuto col suo uso risultati relativamente soddisfacenti: lo stesso dicasi pel mercurio. Le soluzioni cromose da me usate non erano preparate direttamente col cromo metallico, ma, trattandosi, per ora, di ricognizioni qualitative, mi ero contentato di ridurre collo zinco una soluzione acida di cloruro cromico. Ho così osservato che in queste soluzioni lo stagno e il mercurio possono assumere potenziali sino a -0,25 Volta, e che tale potenziale non è affatto insensibile a una aggiunta di sale cromico, come avrebbe trovato il Peters, ma va invece divenendo sempre minore, cioè spostandosi dalla parte positiva, quanto più cloruro cromico (e s' intende, deaerato) si aggiunge. I potenziali osservati non sono molto costanti: oscillazioni di 0,02-0,03 Volta non sono rare, perchè anche qua si forma sugli elettrodi qualche bolla d'idrogeno; ciò non permette di calcolare con precisione la costante di equilibrio fra le due forme di ossidazione mediante la formula di Nernst:

$$\varepsilon = RT \log \frac{Cr^{II}}{Cr^{III}} K,$$

senza contare che non si sa nulla di preciso circa la quantità dei cromo- e cromijoni, specialmente in presenza di HCl e $ZuCl^2$ come nel caso mio. Tuttavia dirò che se si mescola un volume di so-

[1] Peters era arrivato sino a osservarne uno debolmente negativo.

luzione cromica con un egual volume della stessa ridotta dallo zinco, si ha un potenziale medio di -0,118, che è relativamente costante, oscillando fra un minimo di -0,112 e un massimo di -0,123, e questo può servire a dare una idea delle proprietà riducenti dei sali cromosi, pensando che un miscuglio a uguali proporzioni di sale ferroso e ferrico mostra invece un potenziale di + 0,991 (Peters). Aggiungendo alla soluzione quantità crescenti di cloruro cromico, sino ad aversi il rapporto $CrCl^2 : CrCl^3 = 1 : 25$ detto potenziale diminuisce in complesso di circa 0,1 Volta. Questo comportamento è perfettamente conforme a quello che vuole la teoria di Nernst e che mostrano i sali ferrosi, e le osservazioni contrarie del Peters circa la inerzia del sale cromico aggiunto si spiegano col fatto che solo le soluzioni contenenti quantità piccolissime [1] di sale cromoso sono stabili in presenza del platino: le più ricche si decompongono con sviluppo d'idrogeno in modo che il liquido che attornia l'elettrodo ha, all'incirca, sempre la stessa composizione e però lo stesso potenziale. Spiegazione questa che mi sembra altrettanto legittima quanto quella del Peters, che vuole attribuire il potenziale osservato *all' idrogeno* occluso, quando si tenga conto delle piccolissime quantità di liquido sufficienti per impartire a un elettrodo un dato potenziale, e che in particolare il platino platinato per lo stato spugnoso della sua superficie, difficilmente deve permettere un rinnovamento del liquido che ne è a immediato contatto; e del resto appunto questo rinnovamento più o meno rapido sarebbe la causa delle oscillazioni osservate dal Peters.

La pila del Case ci offre un altro modo di studiare l'equilibrio fra le due forme di ossidazione del cromo, determinando l'entità della riduzione che lo stagno, la cui tensione di dissoluzione è perfettamente nota, fa subire a una soluzione di cloruro cromico. Tale determinazione, che deve aver luogo per via chimica, non sembra poter dare risultati molto precisi a temperatura ordinaria, a causa della piccola entità della riduzione: bollendo con stagno una soluzione neutra di $CrCl^3$ accuratamente deaerata e mantenuta tale con corrente di CO^2 passato attraverso il cloruro cromoso,

[1] Deve trattarsi di pochi diecimillesimi della concentrazione del sale cromico, como può calcolarsi dal potenziale sopracitato di — 0,118 e dall'altro di + 0,10 a + 0,08 che si osserva al catodo della pila del Case.

poi raffreddando dopo due ore, e determinando nel liquido, separato per filtrazione dallo stagno depostosi, il $SnCl^2$ ancora disciolto, ho trovato che su 100 parti di $CrCl^3$ (in soluzione al 10,4 %) si erano sciolte a caldo e riprecipitate a freddo 14,8 parti di stagno, mentre ne erano rimaste sciolte anche a freddo 0,63 parti, quantità che probabilmente non è neppur tutta dovuta a riduzione del $CrCl^3$, ma in parte a una decomposizione dell'acqua con sviluppo d'idrogeno, che, in piccola quantità, ha luogo sempre. Più favorevoli sono le circostanze a temperatura elevata, dove le quantità di stagno sciolte sono molto più considerevoli, e dove appunto avrebbe meno probabilità di riuscita il metodo elettrometrico, a causa dell'instabilità delle soluzioni cromose un pò concentrate. Nelle mie esperienze in proposito, che han carattere di saggi preliminari, e sulle quali mi riservo di tornare più tardi, determinavo la perdita di peso che subiva una bacchetta di stagno stando in una soluzione di cloruro cromico (preparato sciogliendo il cloruro violetto anidridico per l'azione dello stagno stesso) nella quale gorgogliava continuamente una corrente di CO^2 purificato attraverso al $CrCl^2$. La soluzione era ricoperta da uno strato di 4-5 cm. di paraffina fusa, e riscaldata verso 100° tenendo il recipiente immerso nell'acqua di un bagno-maria in vivace ebollizione. In un caso analogo (dissoluzione del rame nel $CuSO^4$) Abel riscaldava a fiamma diretta, connettendo l'apparecchio con un refrigerante a riflusso, ma il procedimento seguìto da me è stato determinato dal fatto che per ora ho usato soluzioni concentrate, e per conseguenza volumi piccoli di liquido (20 cc.). Ho così ottenuto i risultati espressi nella tavola seguente, dove i numeri superiori indicano le gr. molecole di $CrCl^3$ in un litro, gli inferiori, gli atomi di stagno sciolti contro 100 molecole di cloruro cromico.

$\frac{N}{1}$	$\frac{N}{2}$	$\frac{N}{3}$	$\frac{N}{5}$	$\frac{N}{7}$
16,7	15,8	13,8	13,5	13,6

Questi dati, come ho sopra accennato, non sono ancora definitivi: il riscaldamento non si poteva prolungare più di 8-10 ore, e si è dovuto interromperlo quando ancora durava la perdita di peso dello stagno, di 1-2 mmgr. per ora: tuttavia essi permettono

già di tirare, sebbene con riserva, alcune conclusioni. Si vede che esiste una quasi proporzionalità tra la quantità di stagno sciolto e la concentrazione del cloruro cromico; ora la reazione che avviene fra i due può scriversi, secondo l'uso ordinario:

$$Sn + 2\,CrCl^3 = SnCl^2 + 2\,CrCl^2;$$

da questa si deduce la equazione d'equilibrio isoterno

$$\frac{C_2^3}{C_1^2} = K,$$

ove C_1 la concentrazione del cloruro cromico, C_2 quelle dei cloruri cromoso e stannoso indicate con un unico simbolo perchè, nelle condizioni in cui sperimentavo, sono tra loro proporzionali. Ma se si eseguiscono i calcoli si hanno per la K rispettivamente i valori:

$$1000\ K = 4{,}66 \qquad 1{,}97 \qquad 0{,}88 \qquad 0{,}49 \qquad 0{,}36,$$

cioè una irregolarità completa mentre si ha una costanza, se non del tutto soddisfacente, almeno approssimata, scrivendo la reazione: $2\,CrCl^3 + Sn = SnCl^2 + Cr^2Cl^4$, e l'equazione d'equilibrio $\frac{C_2^2}{C_1^2} = K$ ossia $\frac{C_2}{C_1} =$ costante. Parrebbe dunque che la formula del cloruro cromoso fosse Cr^2Cl^4 e non $CrCl^2$; ulteriori studi schiariranno del tutto la questione, e sarà pure da esaminare l'equilibrio tra cloruro cromico e stagno in alcool metilico, perchè ho già osservato che anche in questo alcool han luogo gli stessi fenomeni che in soluzione acquosa; cioè dissoluzione di stagno a caldo, e riprecipitazione del metallo per raffreddamento.

Oltre questi dello stagno e del piombo, non sono molti i casi di metalli che si sciolgano a caldo in una soluzione salina e ne riprecipitino a freddo. Un altro è quello del ramo nel $CuSO^4$; per esso, come accennai, il Luther ha già provato che quando la soluzione è *saturata* di rame, cioè si trova con esso in equilibrio, impartisce a un elettrodo di platino o altro metallo inattaccabile lo stesso potenziale che mostra un elettrodo di rame. Restava la

controprova, che cioè quando, scaldando la soluzione, essa diviene capace di sciogliere altro rame, la equipotenzialità non esiste più, e realmente, usando una soluzione acida di solfato ramico, normale tanto rispetto al $CuSO^4$ che all' H^2SO^4, ho trovato che la differenza di potenziale Cu — Pt, nulla a temperatura ordinaria (18^0) assume verso 100^0 il valore 0,074, ma diminuisce sin verso 0 per un riscaldamento prolungato via via che sciogliendosi altro rame con formazione di Cu^2SO^4 aumenta il potenziale di riduzione della soluzione. Si ha cioè qui lo stesso comportamento che nella pila del Case, e ciò prova, se ce ne fosse bisogno, che le variazioni nella f. e. m. di questa sono dovute a una analoga ragione.

È qui il luogo di accennare ad alcune altre conseguenze della teoria che ha servito di guida al presente lavoro.

Si sa, per gli studi del Peters, e d' altri, che aumentando la quantità del composto al minimo in un miscuglio di due forme di ossidazione, ne aumenta pure il potenziale di riduzione, ma questo aumento non è indefinito: c' è, per ogni miscuglio riducente di data concentrazione, un limite determinato di attività al di là del quale non può andare perchè altrimenti ridurrebbe sè stesso, con precipitazione del metallo. Valgano ad esempio le soluzioni di cloruro stannoso che sono fortemente riducenti, ma che si decompongono con precipitazione di stagno quando si cerca, con aggiunta di $CrCl^2$, aumentarne oltre il limite il potenziale di riduzione. Orbene, la nostra teoria ci permette di determinare questo valore limite: esso è uguale a quello che mostra il metallo stesso nella soluzione in questione, e ciò ha interesse pratico perchè per lo più il metallo ha già questo valore in soluzioni che non hanno ancora raggiunto quel grado massimo di riduzione, e così possiamo determinare quest'ultimo facilmente per via indiretta, mentre la determinazione diretta urterebbe contro gravi difficoltà, senza contare che non saremmo mai certi di aver raggiunto realmente il limite. Così per es. una soluzione normale di $SnCl^2$, pura il più possibile, dovrebbe avere un potenziale di circa + 0,085 come è quello dello stagno immerso nella stessa; invece Bancroft [1] ha

[1] V. Neumann, Zeit. phys. Ch. 14, 228.

trovato + 0,495, per cui possiamo senz'altro concludere che il suo valore è troppo elevato, e infatti mettendo assieme un elemento Sn, $SnCl^2$ normale, Pt, ho trovato dapprima una f. e. m. di circa 0,4 corrispondente alla differenza di potenziale 0,494-0,085, ma col tempo (e più in seguito a riscaldamento) per l'azione riducente dello stagno questa f. e. m. diminuì sino a un valore piccolissimo, l'elettrodo di platino cioè (poichè quello di stagno era rimasto inalterato) si andò avvicinando a quel potenziale di + 0,085 che la teoria fa prevedere.

La stessa teoria insegna, come regola generale, che devono essere dotate di maggiori proprietà riducenti quelle soluzioni dove un metallo mostra i cosiddetti potenziali anormali, cioè spostati dalla parte dello zinco, p. es. quelle alcaline. Realmente è cosa nota da un pezzo che le proprietà riducenti di un dato miscuglio si esaltano per l'aggiunta di alcali, mentre predominano le ossidanti in soluzione acida, ma la cosa ci apparisce qui in una luce nuova e diversa: in soluzione alcalina, come in soluzione acida, l'attività riduttrice o ossidante può sempre considerarsi come dipendente dal rapporto fra i cationi al massimo e quelli al minimo, ma la quantità di essi è ridottissima in soluzione alcalina, dove i metalli pesanti possono esistere con concentrazioni un pò notevoli solo in forma di anioni complessi, e le formule date nelle prime pagine mostrano che quanto minore è la concentrazione dei cationi in una soluzione in equilibrio col metallo che li può emettere (perchè è a tali soluzioni che ci riferiamo in tutti questi ragionamenti) tanto più essa diviene riducente: infatti il suo potenziale di riduzione è dato da

$$\frac{RT}{m-n}\left(\log\frac{M_n}{M_m}+\log A\right)$$

dove A è una costante, e dalla 2) si ricava

$$\log\frac{M_n}{M_m}=\frac{\log}{n}\,\frac{P^{m-n}}{M_n^{m-n}}\,K$$

dove la espressione di destra acquista un valore tanto più elevato quanto è minore M_n, cioè la concentrazione delli joni al minimo:

e analoga relazione potrebbe dedursi per la concentrazione M_m degli joni al massimo. Così lo stagno in una soluzione alcalina di $SnCl^2$ ha un potenziale di -0,631 (cioè assai più basso dello zinco in soluzione acida) e un elettrodo di platino nella stessa soluzione mostra un potenziale di -0,510; Bancroft aveva trovato solo -0,301, un valore, anche qua, molto spostato nel senso positivo, ossidante. Non so se ciò dipenda dalla non moltissima cura che, a sua confessione, l'autore pose nell'evitare l'azione dell'ossigeno dell' aria, o piuttosto dal metodo di misura che egli usò, servendosi di un galvanometro a gran resistenza, invece di compensare la fem. con un elettrometro capillare, come ho fatto io.

Le stesse regolarità che si hanno in soluzione alcalina si hanno in soluzione acida quando in essa, per una ragione qualunque, ha luogo una eliminazione assai spinta di cationi metallici. Questo per esempio, è il caso delle soluzioni scolorate di cloruro ramoso in acqua, acido cloridrico, ecc. dove, secondo Abel [1], quasi tutto il rame è in forma di anioni complessi. Peraltro, è a torto che l'A. conclude che la soluzione acquosa del CuCl possiede proprietà più riducenti della cloridrica, perchè contiene maggior numero di cuprojoni in confronto della seconda, dove essi si addizionano in larga misura coi cloroioni dell' HCl per formare anioni complessi come $\bar{C}u^2\bar{C}l^4$, etc. Invece è proprio l'opposto: meno cuprojoni contiene la soluzione, e più è riducente, purchè, beninteso, essa si trovi in equilibrio col rame metallico, come appunto deve essere il caso se si scioglie in liquido deaerato il CuCl puro e non ossidato, poichè molto verosimilmente il CuCl cristallizzato contiene pochissimo o nulla di $CuCl^2$, epperò in presenza dell' acqua deve in parte (e sia pure infinitesima) decomporsi con precipitazione di Cu e formazione di $CuCl^2$ sinchè non si sia stabilito l'equilibrio

$$Cu^2Cl^2 \rightleftharpoons Cu + CuCl^2 \text{ [2]}.$$

Infatti il potenziale elettrico che è la vera misura della potenza

[1] L. c., pag. 406.

[2] Che se poi per l'azione dell'aria o altra, si lasciasse formare una certa quantità di $CuCl^2$, ignota e variabile di caso in caso, allora si capisce che non avrebbe più senso paragonare tra loro le forze riducenti di varie soluzioni.

riduttiva, non è affatto determinato dalla quantità di joni al minimo, ma dal *rapporto* fra essi e quelli al massimo, e questo rapporto si va sempre spostando a favore delli joni al minimo, come risulta dalla formula della pagina precedente, che è poi quella data da Abel stesso. L'A. si basa su una frase di Bancroft, che dichiara di aver trovato più elevato il potenziale di riduzione del CuCl in soluzione acquosa, ma ritengo che quest' ultimo sia stato indotto in errore dal fatto che misurava la f. e. m. delle varie pile a circuito chiuso, con un galvanometro. Quando una pila di ossidazione fornisce corrente questa tende, come sempre, a polarizzarne gli elettrodi, e in particolare a ossidare la soluzione riducente dell' anolo, e convertire, nel caso attuale, in cupri i cuproioni. Per una data quantità di cuprijoni formati, essi avranno tanto più effetto deprimente sul potenziale quanto meno sono i cuprojoni presenti, e poichè questi sono più scarsi in soluzione cloridrica, ecco come questa, che si polarizza più facilmente, può parere meno riducente della soluzione acquosa del CuCl. La prova delle mie osservazioni è questa: Bancroft ha trovato pel CuCl (pare, in soluzione acquosa) un potenziale di + 0,560 Volta; la Sig.na Immerwahr [1], in soluzione $\frac{N}{20}$ di HCl, dove dunque l'addizione di cuprojoni era più spinta, uno di solo + 0,476: io usando una soluzione normale di $CuCl^2$, addizionata di volume uguale di HCl concentratissimo (circa 24 molecole contro una di $CuCl^2$) per favorire la formazione di anioni complessi, e bollendo poi a lungo (sotto paraffina) la soluzione con un elettrodo di rame per ridurla completamente, sono arrivato a osservare per un elettrodo di platino un potenziale di + 0,350, mentre il rame ne aveva uno, anomalo, di + 0,200.

La differenza di potenziale tra i due elettrodi mostra che, nonostante il liquido fosse incoloro come l'acqua, l'equilibrio non era ancora raggiunto, cioè la soluzione non era sufficentemente ridotta; ma non si potè andare più oltre neppure tenendo per 10-12 ore la pila alla temperatura di 100°, dove pure la velocità di reazione deve esser maggiore. Quando però questo equilibrio si possa raggiungere, il potenziale del rame, che era 0,44 quando il liquido

[1] Zeit. anorg. Ch. 24, 269.

era ancora verde-bruno, e la riduzione appena cominciata, sarà ancora minore di + 0,200, e uguale ad esso quello del platino che pure quando fu messa assieme la pila, aveva un valore di oltre + 1,100 V.

Qui, come si vede, non si può senz'altro prevedere a priori il valore limite del potenziale di riduzione, perchè il suo stabilirsi non è dovuto, come per lo più, a una variazione dei cationi dell'una forma di combinazione, restando all'incirca costante la concentrazione di quelli dell'altra, rispetto ai quali ha luogo la misura del potenziale (es. rame nel $CuSO^4$, stagno nel $SnCl^2$) ma trae la sua ragione da una diminuzione nella concentrazione degli uni e degli altri, alla quale corrisponde un abbassamento nel potenziale del metallo, che si arresta a un valore fisso solo quando si è raggiunto l'equilibrio.

Il presente lavoro è stato eseguito nell'istituto di chimica diretto dal prof. Nasini: mi sia permesso esprimergliene qui la mia sentita gratitudine.

Istituto di chimica generale dell'Università di Padova. Giugno 1901.

Sulla fermentazione alcoolica del mosto di fico d'India;

nota di C. ULPIANI ed L. SARCOLI.

(Giunta il 14 settembre 1901)

Nell'ultimo quinquennio la produzione dell'alcool in Italia fu di 300.000 ettolitri con un consumo per abitante di litri 0,9 mentre la Russia ne produceva oltre ai sette milioni e mezzo e quasi due milioni e mezzo la Germania con un consumo per abitante rispettivamente di litri 4,7 e 4,1.

Se nell'analisi di un fenomeno industriale si potesse astrarre dai suoi fattori sociali e prendere solo in considerazione i suoi fattori naturali, si verrebbe alla conclusione paradossale che paesi, più benedetti dal sole, come le regioni meridionali dell'Europa, in cui pure prospera la vite e maturano frutta ricchissime di glucosio, sono battute nella produzione dell'alcool dai paesi del Nord.

L'introduzione in Europa della coltivazione della patata spiega

in parte il fenomeno. I terreni umidi e freddi si confanno meravigliosamente alla cultura di questo tubero prezioso. Si calcola che un ettaro, coltivato a patate, con adatta concimazione può dare un rendimento perfino di duecento quintali.

In Italia invece le prove di coltivazione, ripetutamente fatte alla stazione sperimentale di Forlì, nonostante le più opportune concimazioni chimiche, hanno dato risultati molto meschini, che spiegano come la patata di gran reddito abbia incontrato così poco favore presso di noi. Al contrario l'alto prezzo dei cereali, che sono la materia prima usata generalmente nelle nostre fabbriche d'alcool giustifica la vita stentata di questa industria in Italia.

In questo nostro lavoro ci siamo proposti di studiare la fermentazione alcoolica del mosto di fico d'India, robusta pianta carnosa che difficilmente lascia evaporare i liquidi interni, per cui può resistere a prolungate siccità e prosperare in climi asciutti e caldi, dove la patata non prospera e dove potrebbe, per l'industria dell'alcool, rappresentare per lo meno l'equivalente della patata stessa, qualora la fermentazione delle sue frutta fosse scientificamente studiata e condotta.

Intanto le nostre analisi dimostrano, che il frutto del fico d'India contiene per cento del suo peso gr. 7,9 di zucchero, e che il succo spremuto dalla sua polpa ne contiene il 12,8 $^0/_0$. Le nostre analisi sono state ripetute più volte e su vari campioni provenienti dalle Puglie e dalla Sicilia, perchè non sapevamo spiegarci come il Prof. Mancuso-Lima dia per il fico d'India percenti di zucchero che sono la metà precisa dei nostri, mentre il Ballaud ed il Rolants dànno per i fichi d'Algeria cifre molto vicine alle nostre, e possiamo assicurare che i fichi d'India delle regioni meridionali d'Italia non hanno per il loro contenuto zuccherino nulla da invidiare a quelli di altre regioni.

Il mosto di fico d'India ottenuto senz'altro colla cottura dei fichi spezzettati è direttamente fermentescibile. Invece, nella fabbricazione dell'alcool dalle patate e dai cereali, le operazioni preliminari per la preparazione dei mosti di fermentazione, sono legate ad impianti colossali di macchine.

Da una parte si ha una serie di operazioni per la preparazione del malto: apparecchi per lavare e rammollire i semi e poi grandiosi germogliatoi, e schiacciatoi, e macinatoi del malto ottenuto;

dall'altra parte si ha da curare la preparazione dei mosti di fermentazione: i semi vanno sfarinati per disgregare le cellule contenenti amido; poi si ha l'ammostatura della farina col vapor d'acqua sovrariscaldato ed infine le molte e delicate cure per la saccarificazione e per la preparazione dei lieviti selezionati.

Tutte queste operazioni vengono naturalmente abolite nella fabbricazione dell'alcool dai fichi d'India con risparmio enorme di macchinario. Qui durante gli oscuri processi della maturazione delle frutta, sotto la luce del sole viene elaborato il glucosio direttamente: basta senz'altro cogliere e spremere le frutta e la fermentazione già si avvia spontaneamente.

Volendo proseguire questo confronto fra la patata ed i fichi d'India in riguardo alla industria dell'alcool, dobbiamo anche considerare che il rendimento in glucosio di un ettaro coltivato a fico d'India sembra essere enorme. Rolants dà un rendimento da 90 a 180 Q.li per ettaro calcolando 90 piante per ogni ettaro e da uno a due quintali di frutta per ogni pianta, ma la distanza di oltre dieci metri fra una pianta e l'altra in un ficodindieto ci sembra non corrispondere a nessun concetto agrario definito. Non potendo per mancanza di notizie calcolare il rendimento di un ettaro in cui i fichi d'India siano coltivati a macchia o a boscaglia come si usa spesso in Sicilia e in Sardegna, togliamo dalla pregevole opera del Biuso-Varvaro *Il fico d' India in Sicilia* le norme seguite in Sicilia per la piantagione di un ficodindieto per uso di frutta da tavola. I fichi d' India vengono piantati a doppi filari i cui assi distano di metri 6,50 l' uno dall' altro e in ogni doppio filare le piante sono alla distanza di cm. 80; si ha così 3750 piante ad ettaro che, calcolando un reddito medio di 20 kg. per pianta, dànno quintali 750 di frutta con una resa in glucosio di circa 60 quintali e colla resa industriale di circa trenta ettolitri di alcool assoluto; per cui anche se in pratica questo rendimento per ettaro dovesse ridursi della metà sarebbe sempre molto superiore a quello dato dalle patate.

Anche dal punto di vista agrario la coltivazione dei fichi d'India offre di fronte alle patate grandi vantaggi economici. Mentre le patate ed i cereali hanno bisogno per la loro cultura di forti spese di mano d'opera, di opportuni concimi e di terreni adatti, la piantagione di un ficodindieto, quando non debba essere adibito

alla produzione di frutta selezionata per tavola, costa pochissimo, non esige alcuna cura, e, come dice T. Vitale, *viene relegata nei terreni più ingrati od in quelli che per la loro postura non sono adatti ad altra cultura.*

Questa pianta robusta, anche sulle più aspre rocce come a Manfredonia e sulle lave del Catanese vive e vegeta bene; le sue radici penetrano nelle più sottili fenditure della roccia ed ingrossandosi agiscono da veri cunei, che ne fratturano in ogni senso la massa, cosicchè col tempo grandi estensioni incoltivabili verrebbero ad essere ridotti a terreni agrari e riconquistati all'agricoltura. Non solo: queste radici insieme alle robuste ceppaie formano una fitta rete, nel sottosuolo, che modifica lo scolo delle acque piovane, per cui la terra coltivabile non viene più dilavata e trascinata nelle bassure impedendo così il depauperamento dello strato terroso. A questo riguardo citiamo il seguente brano del Prof. Chicoli: *opponendosi gravissime difficoltà ad imboschire le vette ed i versanti incolti dei monti, potrebbero con tutta facilità, con lieve spesa e senza l'aspettativa di anni, rivestirsi di Fichidindia. I vantaggi che verrebbero a risultarne, coltivando le varie estensioni in esame, sarebbero incontrastabili sia dal punto di vista foraggiero, ma anche per riparare l'agricoltura dai gravissimi danni che patisce dalle prolungate siccità e dagli alluvioni, che spesso si sperimentano per la nudità delle vette dei monti.* L'applicazione della coltura del fico d'India alla disgregazione delle rocce e delle lave ed al rinsaldamento dei terreni a pendio è già da tempo iniziata in Sicilia. Evidentemente questo movimento prenderebbe larghissima proporzione, se la coltivazione del fico d'India potesse collegarsi alla industria dell'alcool.

Pur troppo se dai precedenti dati si deduce che un ettaro di terreno coltivato a fichi d'India può dare una grande produzione di glucosio, non sembra così facile in pratica produrre nel succo di fico d'India una fermentazione alcoolica ben rimunerativa.

Infatti alcuni tentativi di fabbriche come quella fondata nel 1855 per iniziativa del comm. Vincenzo Florio nel Catanese, e nel 1857 nel palermitano per opera dei signori Mastropaolo e Atanasio dovettero in breve essere abbandonati. Si è spiegato il fallimento di questi tentativi colla troppa gravezza delle tasse e delle imposizioni governative. Noi al contrario crediamo che tali insuccessi

debbano riferirsi alla mancanza di ogni metodo scientifico nella fermentazione dei mosti. Attualmente, dietro i progressi della scienza delle fermentazioni, è possibile spiegarci tutto l'andamento di un dato fenomeno fermentativo, seguirne le fasi e fissarne le condizioni. Così noi abbiamo potuto dimostrare che il mosto di fico d'Iudia abbandonato a sè stesso subisce una fermentazione spontanea per opera di un Saccharomiceta che vive nella sua buccia, ed abbiamo potuto isolare questo lievito studiandone le proprietà morfologiche e biologiche.

Ora questa fermentazione spontanea del fico d'India è affatto inadatta alla industria dell'alcool, in primo luogo perchè, come dice anche Ballaud, essa è accompagnata da altre numerose fermentazioni batteriche, quali la mannitica, la lattica ecc. che consumano molto zuccherò a detrimento del rendimento in alcool; in secondo luogo perchè la produzione dell'alcool si effettua con estrema lentezza. Sembra che il Sacch. Opuntiae (come noi chiameremo questo lievito del fico d'India), appartenga al tipo dei lieviti bassi, la cui facoltà fermentativa è lentissima.

Già il Prof. Insenga nel 1854 aveva notato il fenomeno. Egli aveva lasciato otto barili di mosto di fico d'India in una botte ermeticamente chiusa per vedere se avrebbe subita la fermentazione acetica: *dopo nove mesi, dice l'autore, procedei alla distillazione, e ottenni lo spirito nella proporzione del 7 $^0/_0$ ed a 35^0 Cartier, mentre l'anno scorso, avendo distillato 10 giorni dopo la compiuta fermentazione non aveva potuto ottenere che il solo 2,5 $^0/_0$ a soli 28^0 dello stesso areometro.*

Anche il prof. Rolants in una prova di fermentazione con un micolievito che trova sui fichi di Barberia ottiene dopo 9 giorni un rendimento di solo 0,88 di alcool. Noi non sappiamo se questo micolievito che Rolants non descrive sia identico al nostro Sacch. Opuntiae ma crediamo la cosa probabile.

Evidentemente le fabbriche di cui sopra abbiamo parlato non potevano coi sistemi seguiti, poichè distillavano i mosti dopo pochi giorni di fermentazione, trasformare completamente in alcool tutto il glucosio contenuto nel mosto.

Lo studio della fermentazione a scopo industriale è legata a grandi difficoltà che richiedono ancora molte e pazienti ricerche sperimentali fatte su larga scala.

Il nostro lavoro è solo uno studio basato su esperienze *in vitro* di cui speriamo poter in breve colmare le lacune.

Identificazione dello zucchero del fico d'India

Le prime ricerche da noi eseguite furono dirette alla identificazione dello zucchero del fico d'India.

A tale scopo circa due chilogrammi di fichi furono spremuti e passati allo staccio onde eliminare i semi. Il succo ottenuto fu defecato con acetato basico di piombo il cui eccesso fu tolto con idrogeno solforato. Il succo ottenuto, dopo eliminazione dell' idrogeno solforato col riscaldamento per breve tempo, era ben limpido, giallastro ed aveva leggiera reazione acida. Riduceva molto bene a freddo il liquido di Foeling e titolato con questo reattivo dava un contenuto in zucchero corrispondente al 7,9 %.

Portato detto liquido al polarimetro si ebbero i seguenti risultati:

$$[\alpha]_D^{25^0} = -6,8^0 \qquad \begin{array}{l} c = 7,9 \\ l = 2,2 \\ \alpha = 1^0,19 \end{array}$$

Lo stesso liquido fatto bollire con acido solforico e titolato ancora col liquido di Foeling non diede variazione alcuna dei dati già ottenuti.

Fu fatto l'osazone col metodo di Fischer. La massa ottenuta fu estratta tre volte a caldo con alcool e divisa così in 4 frazioni ciascuna delle quali fu ricristallizzata dall'alcool. I punti di fusione furono i seguenti:

I.	frazione	198°-199°
II.	„	199°-200°
III.	„	203°-204°
IV.	„	203°-204°

Il liquido concentrato non cristallizza cogli ordinari metodi ma lascia uno sciroppo densissimo di sapore agro-dolce.

Da questi risultati abbiamo dovuto dedurre che ci trovavamo in presenza di tutto zucchero invertito e quindi ad una mescolanza di glucosio e levulosio.

Determinazione della quantità di zucchero contenuto nel fico d'India

Per determinare la quantità per cento dello zucchero contenuto nel frutto del fico d'India facemmo molte determinazioni su frutta provenienti da diverse regioni ed in diverse stagioni scegliendo frutta ben mature. Per questa ragione usammo fichi comuni provenienti da Manfredonia e dalla Sicilia e i cosidetti frutti *scoccolati* che in Sicilia servono per la conservazione e l'esportazione come frutta da tavola. Fra le numerose determinazioni fatte ci limitiamo a riprodurre le 3 seguenti perchè rappresentano la generalità del caso:

I. 835 gr. di polpa e semi furono spremuti sullo staccio quanto meglio fu possibile. Si ottennero 520 cm^3 di succo, 50 cm^3 di questo succo furono diluiti a cm^3 500 e titolati col liquido di Foeling. Essi contenevano gr. 6,41 di zucchero il che dà per il succo originale un contenuto di zucchero del 12,8 %.

II. Dieci fichi ben maturati pesavano kg. 1,250. Polpa e semi pesavano kg. 0,690, la scorza kg. 0,560. I 690 gr. di polpa e semi furono spappolati in acqua portando il volume a 3 litri. Il liquido così ottenuto titolato col liquido di Foeling dava un contenuto (nei 3 litri) di gr. 71,36 di zucchero il che dà per la polpa e semi usati un contenuto in zucchero del 10,34 %.

III. kg. 1,300 di frutta di fico d'India spezzettate e fatte bollire senza togliere la scorza dettero un litro di succo contenente gr. 103 di zucchero ossia un rendimento del 10,3 % riferendosi al succo e del 7,9 % riferendosi al frutto usato.

Si può dunque stabilire la seguente tabella:

Succo spremuto dalla sola polpa cruda contiene zucchero			12,8 %
Polpa cruda	„	„	10,34 %
Frutto completo dopo cottura . . .	„	„	7,9 %

Si ha quindi che usando la sola polpa cruda si ottiene un succo del titolo del 12,8 % in zucchero, usando il frutto intiero cotto si ha un succo del titolo 7,9 % in zucchero del quale 5,8 è dovuto alla polpa 2,1 alla scozza. Purtuttavia nella preparazione dei mosti da noi usati nel nostro lavoro abbiamo sempre preparato il succo colla cottura del frutto completo, perchè nella grande pratica sarebbe impossibile la mondatura del frutto.

Fermentazione spontanea del mosto di fico d'India

Il mosto di fico d'India ottenuto spezzettando il fico e passandolo allo staccio o anche semplicemente spezzettando il frutto e lasciandolo a sè entra in 8 a 10 ore in fermentazione spontanea. L'inizio della fermentazione è caratterizzato dalla formazione di un velo alla superficie e da svolgimento di gas. Solo dopo 24 ore si ha formazione di cappello e la fermentazione si fa viva con abbondante svolgimento di gas e defecazione delle parti grosse alla superficie mentre le più leggiere e mucilagginose restano al fondo. La fermentazioue così rigogliosa continua per circa 3 giorni nei quali il velo alla superficie si inspessisce, e il mosto diventa molto meno torbido. In seguito la fermentazione rallenta molto e dopo 10 giorni il cappello si abbassa senza per altro che il vino sia ancora limpido.

Si ha quindi per il mosto di fico d'India il medesimo fenomeno che presenta il mosto d' uva in cui la fermentazione si produce spontaneamente; mentre per i mosti che si preparano nell'industria colla saccarificazione di sostanze amidacee sia per la produzione dell'alcool sia per la fabbricazione della birra è necessario, per la produzione della fermentazione, l'aggiunta de' lieviti allevati separatamente. Poichè per l'uva si spiega la fermentazione spontanea con l'esistenza di fermenti speciali che risiederebbero sulla buccia o sul raspo e che entrerebbero in azione colla rottura degli acini venendo in contatto col liquido zuccherino; dall' analogia dei due fenomeni fermentativi fummo indotti a ritenere che anche sulla scorza del fico d'India esistesse l'agente della sua fermentazione spontanea e siamo infatti riusciti ad isolarlo e studiarlo.

A tale scopo preparammo tubicini contenenti mosto di fico d'India sterilizzato e seguendo tutte le norme batteriologiche prescritte pescando nel mosto di fico d'India in piena fermentazione spontanea seminammo il fermento in un tubicino di mosto sterilizzato. Dopo quattro o cinque passaggi fatti a 48 ore di distanza uno dall'altro si fecero le piastre in agar preparato col solito mosto.

Le colonie ottenute erano tutte uguali e presentavano tutte i medesimi caratteri. Pescando da una di queste colonie proseguimmo gli innesti in mosto sterilizzato, si rifecero le piastre e riottenemmo le medesime colonie. Dei fermenti così ottenuti in cultura pura ci servimmo in seguito per lo studio delle fermentazioni

e per lo studio dei caratteri morfologici e biologici del nostro fermento che appresso verrà descritto.

Nacque io noi il dubbio che la fermentazione ottenuta ed il fermento isolato fosse dovuta ad inquinamento dell'ambiente in cui si compivano altre ricerche batteriologiche. Per eliminare tale sospetto si ripeterono le esperienze su fichi di diversa provenienza ed in diverso ambiente e in ultimo ad un anno di distanza uno di noi si recò a Manfredonia e sul luogo stesso della produzione dei fichi isolò il medesimo fermento già trovato. Veniva così eliminato ogni sospetto d'infezione e stabilito che ci trovavamo in presenza di un fermento speciale cui per comodità daremo d'ora innanzi il nome di Saccharomices Opuntiae.

Studio morfologico e biologico del Saccharomices Opuntiae.

Caratteri morfologici. — Forma. — Nel mosto di fico d'india in fermentazione le cellule sono grandi a dimensioni molto variabili da $\mu = 8{,}4 \times 4{,}8$ a μ $9{,}6 \times 6$. Sono di forma ovale piuttosto allungata, in generale isolate a contenuto monovacuolato, generalmente con qualche granulo splendente (Vedi Tav. fig. 1). Nel velo del mosto in fermentazione si notano in massima parte cellule molto più allungate e strette (giungono fino a μ $24 \times 4{,}8$) quasi bastoncini che sono in massima parte ordinati a catena (Vedi Tav. fig. 2).

Nelle culture su agar al succo fico d'india naturale (e quindi acido) le cellule blastomicetiche sono tutte della medesima grandezza e forma che è ovale come quella che si nota nel liquido in fermentazione. Si notano anche diverse forme gemmanti.

Caratteri culturali. — Le culture in gelatina ed in agar e le piastre furono tutte fatte con gelatina ed agar acidi preparati col mosto di fico d'india.

a) Piastre in gelatina. — Colonie esclusivamente superficiali più grandi di una capocchia di spillo che crescono in altezza formando talvolta come una colonnetta di un millimetro o due di altezza. Sono bianche increspate, di sostanza molle ed arida alla superficie (Vedi Tav. fig. 7);

b) piastre in agar. — La colonia dopo 8 giorni è di circa un centimetro di diametro, dopo 15 giorni ne abbiamo ottenute di circa un centimetro e mezzo. La forma è irregolare a bordi lobato ramosi a superficie piana formata da una patina bianca in-

crespata profondamente, asciutta e che non si può togliere a brandelli. Le colonie non si sviluppano che alla superficie e si estendono rapidamente (Vedi Tav. fig. 6);

c) infissioni in gelatina. — Si sviluppa in superficie acquistando notevole estensione intorno al punto d'innesto formando una patina increspata ed asciutta e lasciando pervio il canale d'infissione. Lungo questo canale non si sviluppa che per brevissimo tratto come cordone senza ramificazioni (Vedi Tav. fig. 5);

d) strisciamento su agar solido a becco di flauto.— Formazione di patina bianca, asciutta, spessa, increspata e che non si può togliere a brandelli. I bordi sono sinuosi come quelli che si notano nelle piastre in agar e si estendono rapidamente a coprire quasi tutta la superficie dell'agar (Vedi Tav. fig. 4);

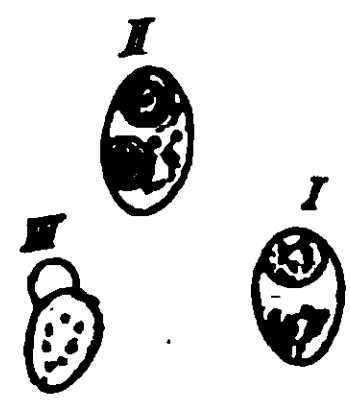
e) culture su dischi di patate. — Patina asciutta bianca increspata che si estende rapidamente;

f) culture in mosto di fico d'India. — Coltivato in mosto di fico d'India naturale in 10-12 ore forma velo completo, bianco alla superficie del liquido. Il velo è piuttosto resistente, tende a risalire le pareti del recipiente ed è formato da una patina bianca che si rompe per agitazione a pezzetti.

Come già si è accennato, nel velo la forma del blastomiceta è molto allungata a bastoncino con numero di vacuoli varianti da uno a tre. Questa forma non si ritrova nelle culture fatte in agar prendendo gli innesti dal mosto in fermentazione.

Moltiplicazione. — Sporificazione. — Seminando il blastomiceta su blocchetti di gesso in ambiente umido solo dopo 4 giorni si nota la presenza di spore. Anche seminando su patate sterilizzate dopo circa 48 ore si nota l'apparizione delle spore. L'andamento della sporificazione è il seguente:

Nel protoplasma di alcune cellule ovalari più grandi si differenzia un corpo generalmente rotondeggiante finamente granuloso (I) perfettamente delimitato che è per lo più eccentrico ed occupa buona parte della cellula. I granuli rifrangenti ed il residuo del protoplasma occupano il resto. Solo in alcuni casi si ritrovano nello stesso elemento due di questi corpi (II) ed allora i granuli ed il protoplasma indifferenziato si vengono a trovare fra i due corpi stessi ge-



neralmente un pò spinti alla periferia. Questi corpi hanno tutti i caratteri delle spore. In alcuni casi si è potuto notare tra la parete cellulare e questi corpi uno spazio vuoto probabilmente pieno di liquido per cui la spora viene spinta contro uno dei poli e la membrana del blastomiceta in questo punto è così sottile da far ammettere che la fuoruscita della spora avvenga per la rottura della membrana stessa (deiscenza).

Le giovani spore che si trovano libere, dalla forma rotonda passano a quella ovalare, assumono un contenuto molto rifrangente e presentano una membrana ben delimitata. Questi elementi si colorano molto bene col metodo del Möller (Vedi Tav. fig. 3). Studiati a fresco dopo un certo tempo si rigonfiano e da una parte del loro corpo si forma una protuberanza (III) che cresce e dà luogo ad un nuovo blastomiceta.

Secondo il concetto di classificazione dell' Hansen questa moltiplicazione per spore fa rientrare il nostro fermento nel gruppo dei Saccharomiceti.

Caratteri biologici. — Resistenza alla luce solare. — Questa prova fu fatta innestando tubicini di mosto, sterilizzati ed esponendoli al sole rispettivamente per uno due e tre giorni completi; una prova di paragone fu tenuta alle condizioni ordinarie. Confrontando colla prova di paragone si nota che la fermentazione viene ritardata tanto più quanto è più lunga l' esposizione.

Degno di speciale mensione è il fatto che la prova tenuta un giorno al sole produce dopo due o tre giorni una traccia di velo, quelle state per due e tre giorni al sole non presentano anche dopo parecchi giorni alcuna traccia di velo che pure è abbondante e spesso nella prova di paragone.

Resistenza all'azione del calore umido. — Innestati tubicini di mosto sterilizzati e sottoposti a temperature di 30°, 40° e 50° gradi, per una due e tre ore rispettivamente, si è trovato che l' innesto tenuto un' ora a 50° fermenta dopo un certo tempo mentre quello tenuto 2 ore pure alla stessa temperatura non fermenta più.

Resistenza all'alcalinità. — Preparati tubicini di mosto sterilizzati ad alcalini per aggiunta di carbonato sodico. L'alcalinità era titolata riportando a soda per cento e cominciando dal 0,25 % fino al 2 % aumentando di 0,25 % ad ogni saggio.

Tutte le prove fino a quella corrispondente all' 1 % di NaOH fermentarono man mano meno rigogliosamente col crescere dell'alcalinità. La prova all' 1 % non fermenta per nulla. Il Sacch. Opuntiae resiste quindi fino al 0,75 % di alcalinità calcolata a soda %.

Resistenza all'acidità. — Le prove furono fatte aggiungendo al mosto acido tartarico e sterilizzando. L'acidità fu titolata con NaOH e corrispondente alle prove d'alcalinità. Fermentarono tutte le prove fino a quella equivalente al 2,5 % di soda che non diede alcun accenno alla fermentazione.

Proprietà secretive e decompositive. — Proteolisi. — Il Sacch. Opuntiae non fluidifica la gelatina, almeno per quanto abbiamo potuto osservare nelle molte culture da noi eseguite.

Pigmento. — Il Sacch. Opuntiae non produce pigmenti di nessun genere.

Diastasi. — Innestato in fecola di patate spappolata in acqua e addizionata di peptone e sali nutritivi, non ha su di essa azione alcuna.

Inversina. — Non esercita azione alcuna sul saccarosio nè sul maltosio alle cui soluzione era anche stato aggiunto peptone e sali nutritivi.

Fermentazioni. — Furono fatte prove innestando il Sacch. Opuntiae in soluzioni al 10 % addizionate tutte di peptone e sali nutritivi.

Si sperimentò sui seguenti zuccheri:

Glucosio	Raffinosio
Levulosio	Galattosio
Lattosio	

Fermentarono solo il glucosio e il levulosio. Sugli altri il Sacch. Opuntiae non esercita azione alcuna come pure sulla mannite e sulla dulcite.

Andamento della fermentazione del mosto di fico d'India.

Dopo avere così ottenuto il fermento naturale del fico d'India in cultura pura abbiamo ripetuto lo studio dell'andamento della

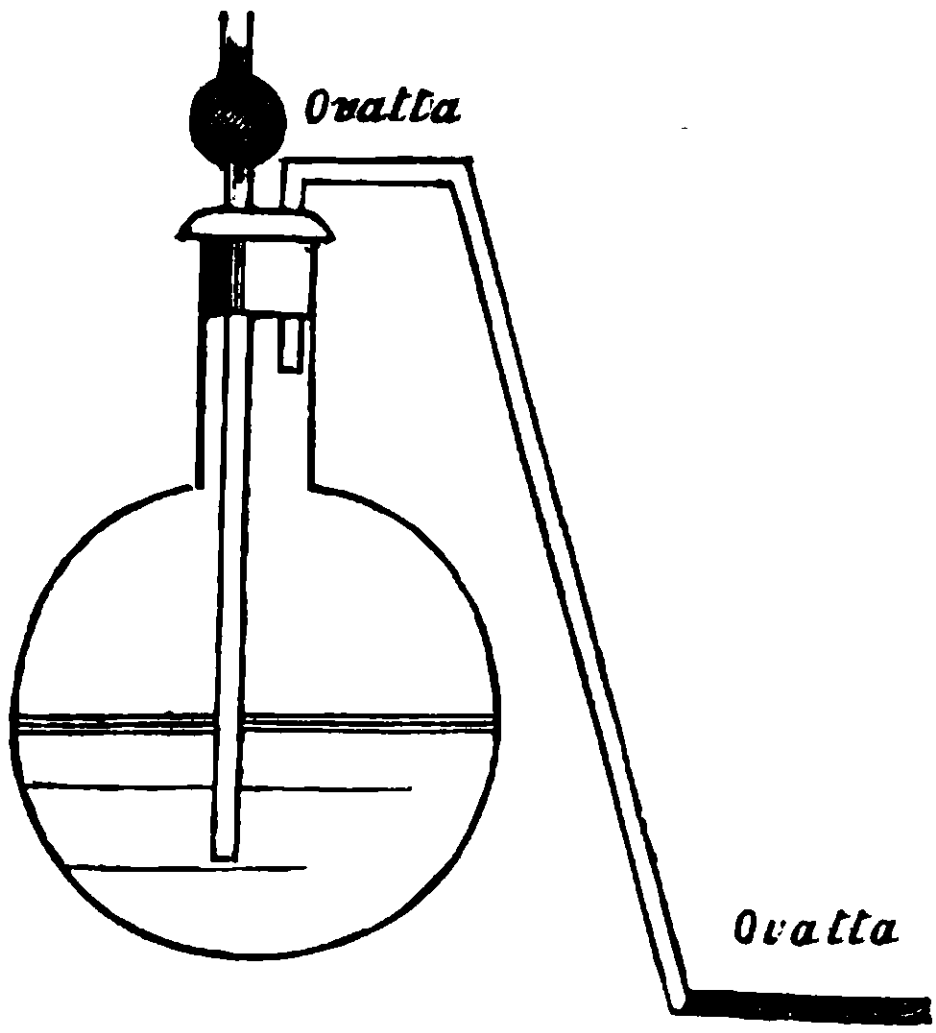
fermentazione col saccaromiceta selezionato. Le osservazioni fatte in ripetute prove innestando col nostro lievito mosto sterilizzato davano la riproduzione esatta dei fenomeni già osservati nella fermentazione spontanea e da noi già descritti.

Anche altri lieviti selezionati producono la fermentazione del mosto di fico d'India sterilizzato. Coll'intendimento di confrontare l'andamento della fermentazione prodotta col nostro saccaromiceta con quello della fermentazione data da un altro saccaromiceta selezionato, dopo ricerche sommarie, abbiamo scelto il Sacch. Pastorianus II che dava una fermentazione buona e rapida, differenziata però da quella del Sacch. Opuntiae per l'assenza totale del velo che è, come abbiamo più volte notato, molto abbondante e caratteristico col nostro fermento.

Per meglio fare il parallelo fra le due fermentazioni e determinare con rigore scientifico l'andamento delle fermentazioni fu istituita la seguente esperienza comparativa:

Fu preparato mosto di fico d'India facendo bollire per circa due ore il frutto intiero e filtrando su filtro ordinario.

Si presero tre palloncini uguali introducendo in ciascuno di essi 200 cm^3 di questo mosto e si sterilizzarono per circa un'ora a 110^0. Due dei palloncini erano chiusi da tappi a due fori e muniti di

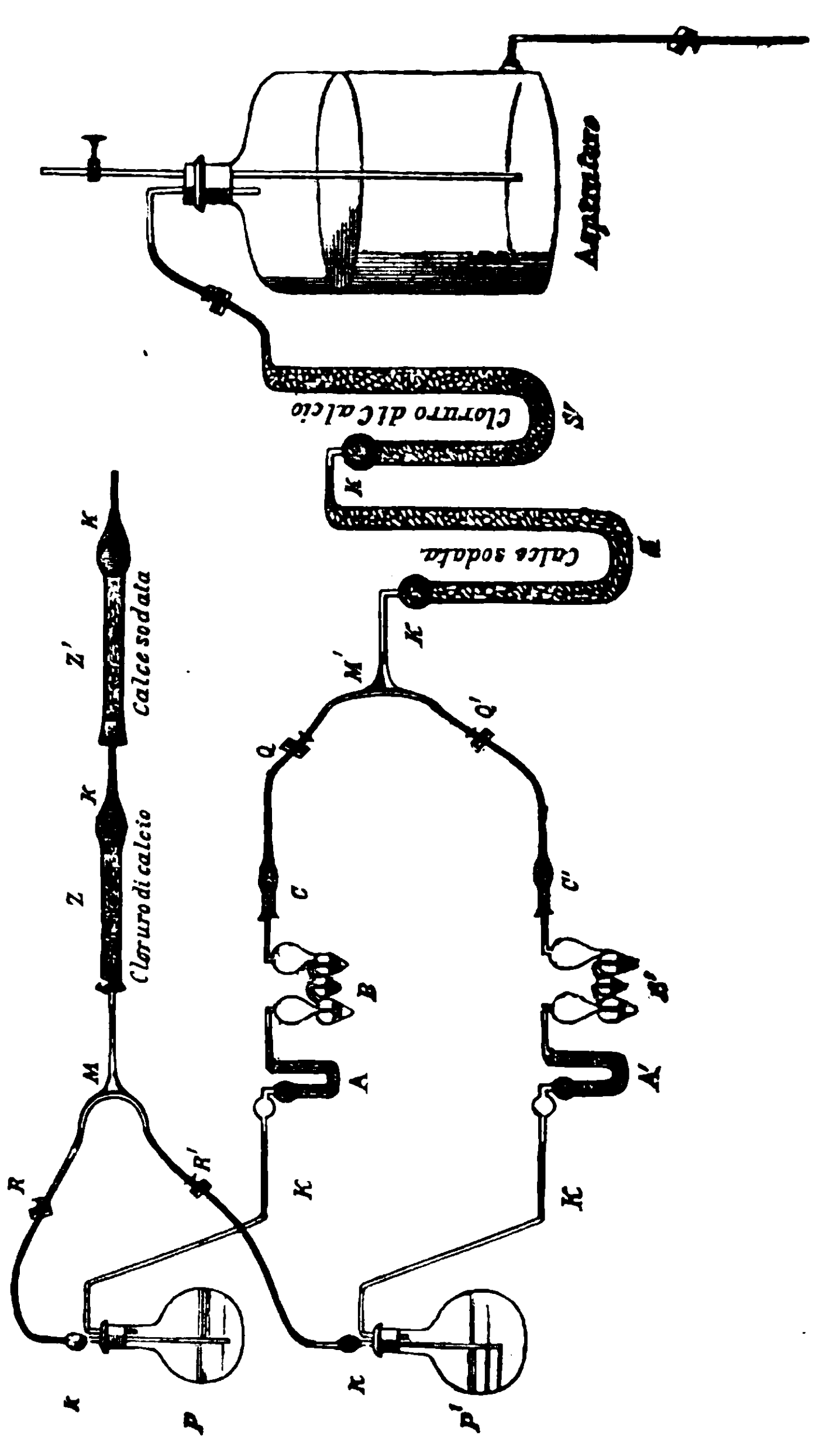


un tubo a svolgimento che all'interno oltrepassava di poco il tappo e di un tubo diritto che pescava al fondo. I tubi erano zaffati con ovatta per impedire l'inquinamento.

Il terzo palloncino era chiuso con tappo d'ovatta secondo le norme batteriologiche. In esso si determinò lo zucchero contenuto dal mosto dopo la sterilizzazione.

Il mosto sterilizzato conteneva il 9,9 % di zucchero e quindi in ogni palloncino si trovavano gr. 19,8 di zucchero.

Fu montato quindi l'apparecchio come da annessa figura.



I due palloncini (P e P') furono uniti pel tubo a svolgimento a due

tubi a cloruro di calcio (A ed A') dopo i quali erano le bolle Liebig B.B' e i tubi a potassa (C e C') che erano a loro volta uniti ad un medesimo tubo a T (M') dopo il quale venivano due protettori e quindi un aspiratore. I tubi che nei palloncini pescavano nel liquido erano uniti ad un medesimo tubo a T (M) comunicante con due grossi protettori (Z e Z') uno a cloruro di calce l'altro a calce sodata. Negli 8 punti K i tubi erano zaffati con ovatta onde rendere asettica ogni comunicazione.

Con tale disposizione, essendo chiuse le due chiavette (R ed R'), il gas che si svolgeva durante la fermentazione era costretto a traversare i tubi a cloruro di calcio (A ed A') ed a giungere secchi alle bolle (B e B'). Inoltre mettendo in funzione l'aspiratore e regolando opportunamente le chiavette (R ed R') si poteva far passar aria nei palloncini e questa, avendo traversato Z e Z' giungeva asettica asciutta e priva di CO^2.

Impiantato in tal modo l'apparecchio e verificatane la tenuta si innestarono i due palloncini rispettivamente col Sacch. Opuntiae e col Sacch. Pastorianus II in cultura pura. Il secondo giorno dall'innesto i liquidi erano intorbidati, e il Sacch. Opuntiae aveva fatto il velo, il terzo giorno erano entrambi in fermentazione rigogliosa: il Pastorianus aveva ricoperto il liquido di bolle, l'Opuntiae aveva formato un velo resistente che copriva tutta la superficie del liquido. Inoltre il Pastorianus aveva fatto un cappello netto alla superficie mentre l'Opuntiae non presentava cappello definito.

Da questo giorno furono pesate regolarmente le bolle a potassa (B e B') e i tubi a potassa (C e C') per dosare l'anidride carbonica che si svolgeva giornalmente dalla fermentazione. Il 20° giorno fu fatta passare aria per 12 ore prima di fare la pesata onde vuotare l'apparecchio dell'anidride carbonica restata. Questa pesata fu eseguita il 6 Dicembre 1900. Fu lasciato l'apparecchio a sè e il 2 Maggio 1901 ossia dopo circa 7 mesi dall'inizio dell'esperienza si eseguì l'ultima pesata. I risultati ottenuti furono i seguenti:

Giorni dall'innesto	Pastorianus II CO^2 in gr.	Differenze fra le pesate	Opnntiae CO^2 in gr.	Differenze fra le pesate
3°	gr. 1,7772		gr. 0,4922	
		1,7890		0,0288
4°	„ 3,5662		„ 0,5210	
		2,2258		0,0318
5°	„ 5,7920		„ 0,5528	
		1,9388		0,0566
6°	„ 7,7308		„ 0,6094	
		0,4454		0,0282
7°	„ 8,1762		„ 0,6376	
		0,1592		0,0388
8°	„ 8,3354		„ 0,6714	
		0,1123		0,0296
9°	„ 8,4477		„ 0,7756	
		0,2051		0,1042
13°	„ 8,6528		„ 0,8798	
		0,1642		0,0936
17°	„ 8,8170		„ 0,9734	
		0,5440		0,6976
20°	„ 9,3610		„ 1,6530	
		1,0312		3,8134
Dopo 7 mesi	„ 10,3922		„ 5,4664	

È caratteristico il fatto che il Pastorianus ha dato un vino perfettamente limpido e di color rosso molto scuro mentre il Sacch. Opuntiae ha dato vino torbido di color rosso vivo.

Smontato l'apparecchio si distillò metà del liquido di ciascun palloncino ossia 100 cm^3 e su di essi si determinò l'alcool facendone il peso specifico col picnometro. Pel Sacch. Pastorianus II trovammo un peso specifico di 0,9839 a 27^0 e per il Sacch. Opuntiae un peso specifico di 0,9897 a 28^0. Da questi pesi colle tavole di Tralles si calcolò l'alcool $^0/_0$ in peso ottenendo per il Pastorianus gr. 8,21 di alcool e per l'Opuntiae gr. 5,62.

Sul residuo della distillazione del liquido alcoolico determinammo col solito metodo lo zucchero residuo. Ne trovammo per il Pastorianus tracce, per l'Opuntiae gr. 0,9500.

Confrontando questi risultati coi rendimenti teorici calcolati dall' equazione

$$C^6H^{12}O^6 = 2\,CO^2 + 2\,C^2H^5OH$$

si può scrivere la seguente tabella:

	Zucchero messo in fermentaz. gr.	Alcool calcolato in peso gr.	Alcool trovato gr.	CO^2 calcolato in peso gr.	CO^2 trovato in peso gr.	Zucchero residuo in peso gr.
Sacch. Pasteur II	19,8	10,12	8,21	9,6800	10,3922	tracce
Sacch. Opuntiae	19,8	10,12	5,62	9,6800	5,4664	0,9500

Come risulta dai dati suesposti il Saccb. Opuntiae da noi selezionato dà risultati troppo inferiori a quelli teorici e lontani da quelli ottenuti col Pastorianus II. Non solo: se al 20° giorno dell'esperienza avessimo tralasciata la prosecuzione avremmo avuto che il Pastorianus aveva già svolta l'anidride carbonica teorica e quindi probabilmente terminata la fermentazione mentre il Sacch. Opuntiae non è giunto a terminare la fermentazione neanche dopo sette mesi. La piccola quantità di zucchero residuo, confrontata coll'alcool ottenuto e col CO^2 svolto lasciano supporre che durante la fermentazione col nostro saccaromiceta si abbiano reazioni secondarie che conducano a prodotti da noi non potuti identificare a causa delle piccole quantità da noi lavorate.

Un risultato di grande importanza per lo studio della produzione dell'alcool dal fico d'India emerge da questa esperienza ossia che la fermentaziòne spontanea del fico d'India è pochissimo adatta alla produzione dell'alcool e che bisogna quindi ricorrere all'uso di fermenti selezionati. Ne è da ritenere che la fermentazione prodotta dal Sacch. Pasteur quantunque dia risultati ben più elevati sia la migliore.

Prevalenza del Sacch. Opuntiae sul Sacch. Pastorianus II.

Visti i dati ottenuti abbiamo voluto vedere se seminando insieme, in mosto di fico d'India sterilizzato, i due fermenti da noi usati si aveva la prevalenza dell'uno sull'altro.

Prendemmo quindi il Sacch. Pastorianus II ed il Sacch. Opuntiae in cultura pura e li seminammo insieme in tubicini di mosto di fico d'India sterilizzato. Per l'innesto prendemmo i fermenti da mosti già in fermentazione rigogliosa mettendo 6 anse dell'uno e

6 dell'altro. Ogni due giorni si fecero i passaggi dai due liquidi in fermentazione e le piastre di ciascun passaggio contando le colonie, dopo 6 giorni di sviluppo, nella 3ª piastra. I risultati ottenuti furono i seguenti:

Piastre	Colonie Pastorianus	Colonie Opuntiae
I innesto	N.° 19	N.° 25
II "	" 3	" 27
III "	" —	" 18
IV "	" —	" 13
V "	" —	" 15

Come si vede fin dai primi passaggi il Saoch. Opuntiae prende il sopravvento sul Pastorianus che presto scomparisce affatto dai liquidi in fermentazione. Questo dimostra che almeno nel caso speciale il Sacch. Opuntiae è più forte del Pastorianus che viene sopraffatto.

Dall'insieme delle nostre ricerche si possono trarre le seguenti considerazioni pratiche:

I. La fermentazione spontanea del mosto di fico d'India nelle condizioni ordinarie è del tutto inadatta per la produzione industriale dell'alcool.

II. La sterilizzazione del mosto e l'innesto successivo di fermenti selezionati scelti razionalmente per questo mosto produce un rendimento quasi teorico. Purtroppo la sterilizzazione rigorosa nella grande pratica è legata a molte spese e difficoltà che potrebbero menomare l'utile ricavabile.

III. L'innesto di fermenti selezionati senza sterilizzazione non porta, nel caso almeno del Pastorianus II, allo scopo in quanto che questo è rapidamente sopraffatto dal Sacch. Opuntiae. Ciò non ostante noi non disperiamo di trovare un fermento che possa produrre anche in presenza all' Opuntiae la fermentazione rapida e completa del mosto; o condizioni tali per le quali lo sviluppo

del Sacch. Opuntiae venga diminuito in favore di un altro fermento più adatto alla rapida produzione dell'alcool.

LETTERATURA.

I. **Mancuso Lima.** — Atti della Stazione chimico agraria sperimentale di Palermo, 1893-95, p. 78.

II. **E. Rolants.** — Ann. Pasteur, 1899, p. 452, vol. XIII.

III. **Cav. Simone Biuso Varvaro.** — Il fico d'india in Sicilia, 1896.

IV. **F. Vitale.** — Annali nuovi di agricoltura Siciliana. Anno II, fascicolo II, p. 109.

V. **Prof. Chiooli.** — Atti della società di acclimatazione e di Agricoltura in Sicilia, Tomo XIV, pag. 14.

VI. **Insenga.** — Annali di Agricoltura Siciliana, Anno I, 2ª serie.

VII. **M. Ballaud.** — Journal de Pharmacie et de Chemie 1876.

R. Istituto Chimico della R. Università di Roma.

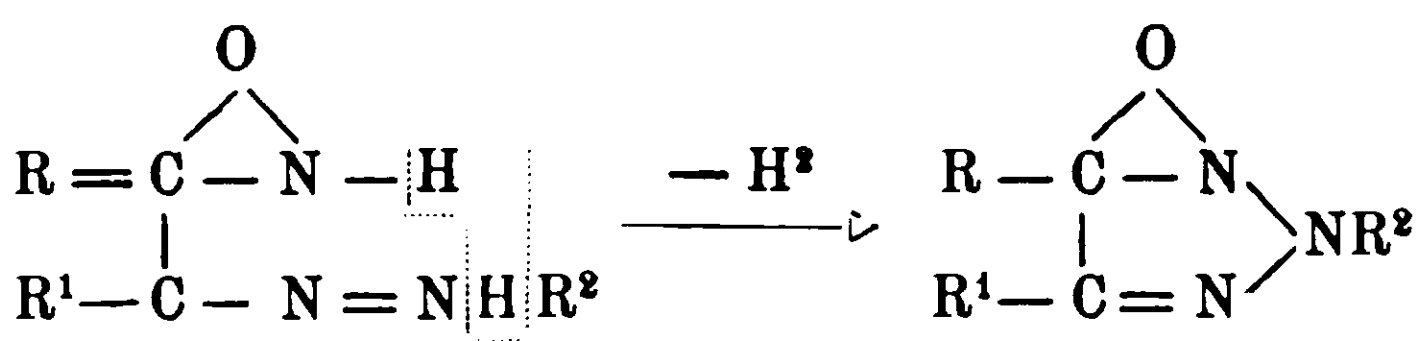
Ossidazione delle idrazossime; nota VI di GIACOMO PONZIO.

(*Giunta il 5 agosto 1901*).

Nelle memorie che ho finora pubblicato in questa Gazzetta [1] sull'ossidazione delle idrazossime mi sono sempre occupato dei derivati della fenilidrazina.

Rendo ora noti i risultati di alcune esperienze che ho fatto allo scopo di vedere se la reazione si poteva estendere ad idrazossime derivanti da idrazine sostituite contenenti radicali complessi come tolile, naftile, ecc.

Orbene mentre la reazione:



[1] Gazz. Chim. **28**, I, 178 (1898); **29**, I, 277, 288 e 849 (1899); **30**, Ii, 23 (1900).

si verifica in ogni caso quando $R^2 = C_6H_5$, non avviene sempre quando il radicale R^2 è più complesso; e mentre p. es. ha luogo colla p-tolilidrazossima del diacetile, non ha più luogo colla o-tolilidrazossima o colla β-naftilidrazossima dello stesso diacetile.

Un fatto analogo lo avevo già notato nella II parte di questo lavoro a proposito della trasformazione delle idrazossime in osotriazoli (pirrodiazoli) con eliminazione di una molecola d'acqua: infatti detta trasformazione che ha luogo colla diacetil-p-cloroidrazossima, non avviene più quando il cloro è in posizione orto.

p-tolilidrazossima del diacetile.

$$\begin{array}{l} CH_3 . C = NOH \\ \quad\quad\;\; | \\ CH_3 . C = N_2HC_6H_4 . CH_3 \end{array}$$

Si ottiene scaldando per mezz'ora a bagno maria quantità equimolecolari di isonitrosometiletilchetone (monossima del diacetile) $CH_3.CO.C(NOH).CH_3$ e di p-tolilidrazina $H_2N.NHC_6H_4.CH_3$. Cristallizza dall'alcool in prismetti giallognoli fusibili a 169°.

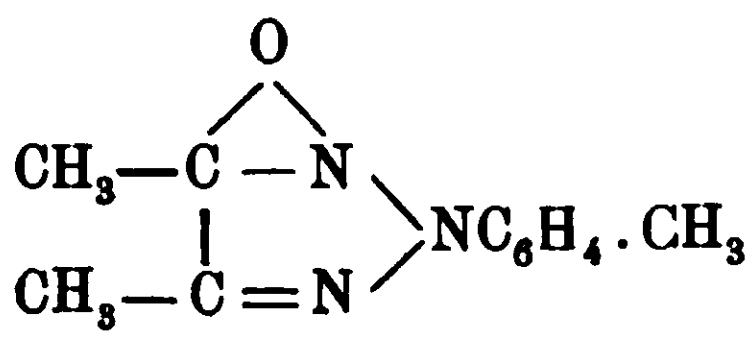
Gr. 0,1516 di sostanza fornirono cc. 26,6 di azoto ($H_0 = 742,8$, $t = 10^0$), ossia gr. 0,031265.

Cioè su cento parti:

	trovato	calc. per $C_{11}H_{13}N_3O$
Azoto	20,62	20,48

È abbastanza solubile a caldo e poco a freddo nel cloroformio, nella benzina e nell'alcool, solubile nell'etere, insolubile negli eteri di petrolio.

2,3-dimetil-n-p-tolil-1,2-ossipirro-1,4-diazolo.



Si forma ossidando l'idrazossima precedente, con ossido giallo di mercurio in soluzione cloroformica nelle condizioni descritte nella I parte di questo lavoro. Cristallizzato prima dagli eteri di petro-

lio 80°-110°, poi dall'etere e decolorata con carbone animale si presenta in splendidi prismi (alcuni di dimensioni rilevanti) leggermente pagliarini, fusibili a 92°-93°.

I. Gr. 0,1940 di sostanza fornirono gr. 0,4616 di anidride carbonica e gr. 0,1171 di acqua.

II. Gr. 0,1499 di sostanza fornirono cc. 27,2 di azoto ($H_0 = 734,29$, $t = 14^0$), ossia gr. 0,031026.

Cioè su cento parti:

	trovato I	trovato II	calc. per $C_{11}H_{13}N_3O$
Carbonio	64,89	—	65,02
Idrogeno	6,70	—	6,40
Azoto	—	20,69	20,69

È abbastanza solubile a caldo e poco a freddo nell'acqua, nell'etere e negli eteri di petrolio; solubile anche a freddo nell'alcool e nel cloroformio.

Ha funzione basica molto debole; il cloridrato ottenuto trattandone la soluzione eterea con acido cloridrico gassoso secco, si scinde istantaneamente nei suoi componenti a contatto dell'acqua ed all'aria svolge fumi di acido cloridrico. Un'analisi di questo cloridrato, rapidamente disseccato nel vuoto, dimostra che esso contiene una sola molecola di acido cloridrico e quindi che il dimetil-p-tolil-ossipirrodiazolo è una base monoacida.

o-tolilidrazossima del diacetile.

$$\begin{array}{l} CH.C = NOH \\ \quad\quad\;\; | \\ CH_3.C = N_2HC_4.CH_3 \end{array}$$

Si prepara mescolando quantità equimolecolari di isonitrosometiletilchetone e di o-tolilidrazina e scaldando per breve tempo a bagno maria. Cristallizzata dall'alcool si presenta in prismi appiattiti fusibili a 175° e leggermente colorati in giallo.

Gr. 0,1392 di sostanza fornirono cc. 25 di azoto ($H_0=741$, $t=17^0$), ossia gr. 0,028475.

Cioè su cento parti:

	trovato	calc. per $C_{11}H_{15}N_3O$
Azoto	20,45	20,48

È poco solubile a caldo e pochissimo a freddo nell'alcool e nel benzolo, solubile anche a freddo nel cloroformio e nell'etere, insolubile negli eteri di petrolio.

Riscaldata con ossido di mercurio in soluzione cloroformica rimane per qualche tempo inalterata, poi si resinifica.

β-naftilidrazossima del diacetile.

$$\begin{array}{l} CH_3 . C = NOH \\ \quad\quad\quad | \\ CH_3 . C = N_2HC_{10}H_7 \end{array}$$

Si forma scaldando quantità equimolecolari di isonitrosometiletilchetone e di β-naftilidrazina $H_2N.NHC_{10}H_7$ in soluzione alcoolica, e cristallizza dal cloroformio in laminette rosee fusibili a 184°.

Gr. 0,1532 di sostanza fornirono cc. 24,2 di azoto ($H^0 = 733,17$, $t = 22$) ossia gr. 0,026669.

Cioè su cento parti:

	trovato	calc. per $C_{11}H_{13}N_3O$
Azoto	17,41	17,51

È poco solubile a caldo e pochissimo a freddo nell'alcool e nel benzol; solubile invece nell'acetone.

Trattata con ossido di mercurio in soluzione cloroformica dà prodotti resinosi.

Torino, Luglio 1901 — Istituto Chimico della R.ª Università.

Fig. 1

Fig. 2

Fig. 3

Fig. 4

Fig. 5

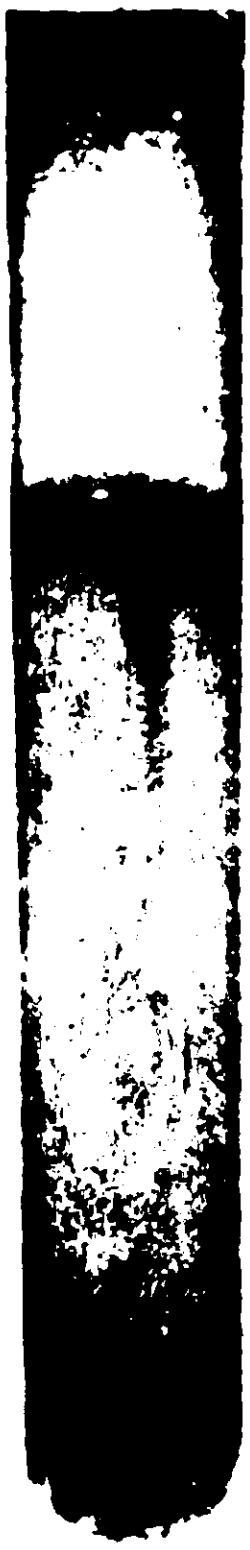


Fig. 6

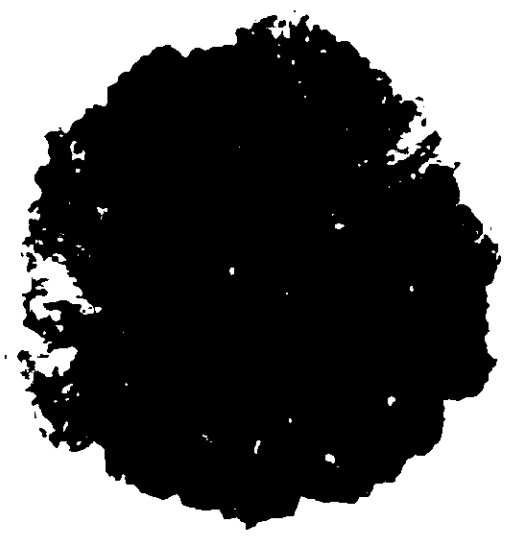
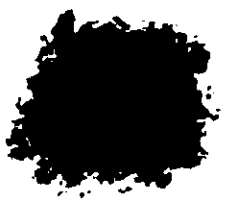


Fig. 7



Roma Fotot. Danesi

Di alcune incertezze nell'applicazione della legge periodica di Mendelejeff;

Nota di N. TARUGI e Q. CHECCHI.

La scoperta dei tre elementi Gallio, Scandio e Germanio, le cui proprietà si trovavano in perfetto accordo con quelle previste da Mendelejeff, segnò l'apogeo della legge periodica e sembrava che nessun argomento chimico potesse prevalere contro di essa. Passato però il primo periodo d'entusiasmo, tornarono i chimici ad esaminare con serenità questo nuovo sistema muniti di vedute più larghe, di resultati di nuove ricerche e d'importanti scoperte che man mano si venivano a conoscere; si sono potuti così rilevare dei dubbi non solo; ma anche dell'eccezioni di gravità tale, da compromettere seriamente l'intera classificazione la quale mai come in quest'ultimi anni è stato oggetto di esquisizioni interessanti, di polemiche e di contestazioni da parte di molti studiosi.

In mezzo ad opinioni così diverse e tanto contradettorie, nacque in noi l'idea di studiare alcuni sali organici in rapporto alla periodicità degli elementi dando, prima d'esporre i resultati ottenuti, uno sguardo rapido sulle questioni di maggior interesse.

Ciò che principalmente dette occasione a discussioni sopra i punti sostanziali della sistematica, fu la scoperta dell'Argon per opera di Rayleigh e di Ramsay nel 1894.

Dopo che questi due illustri sperimentatori ebbero constatato che si trovavano in presenza d'un nuovo corpo, coi mezzi più precisi ne determinarono le costanti fisiche, seguendo per ciò che riguarda la densità, principalmente due metodi. Supposto che un litro d'azoto atmosferico pesi gr. 1,2572, e quello dell'azoto dei composti chimici gr. 1,2505 essi ammisero che questa differenza di densità fosse dovuta alla presenza dell'argon; a questo dato aggiungendo il volume proporzionale di argon contenuto nell'azoto atmosferico e dedotto per via esperimentale e tenendo conto della legge delle mescolanze dei gas poterono con sufficiente approssimazione determinare la densità dell'argon = 20,6 relativamente all'idrogeno = 1.

Naturalmente non è il caso di pensare che quella differenza di

densità osservata fra i due azoti, possa dipendere da impurità specialmente d'idrogeno dati i metodi precisi e esperimentalmente sicuri seguiti per queste determinazioni. D'altra parte la leggerezza dell'azoto chimico non può essere attribuita ad una parziale dissociazione delle sue molecole, poichè le due specie di gas, sottoposte all'azione della scarica elettrica, conservarono inalterata la densità.

Supporre che il gas azoto d'origine chimica sia una mescolanza contenente un corpo molto più leggero dell'azoto ordinario porterebbe ad ammettere due differenti acidi nitrici e ciò in contradizione all'indiscutibili determinazioni di Stas sul peso molecolare di questo composto. Sappiamo pure che Rayleigh e Ramsay determinarono direttamente per pesata la densità dell'argon e poichè non poterono ottenere una quantità sufficiente di argon per riempire il pallone adoperato in tali determinazioni, aggiunsero a 400 cm^3 di argon un eccesso conosciuto d'ossigeno e trovarono per l'argon 19,7 (idrogeno = 1); ulteriori determinazioni di Ramsay hanno dato il numero 19,94.

La densità dell'argon arriva a raggiungere la cifra 20, quando il gas, ottenuto facendo passare l'azoto atmosferico sopra il magnesio al rosso, dopo aver perduto ogni traccia di ossigeno, idrocarburi, anidride carbonica e ogni traccia di umidità.

Ora essendo 20 la densità dell'argon, secondo la legge di Avogadro, per la quale la densità d'un gas in rapporto a quella dell'idrogeno presa come 1 è la metà del suo peso molecolare; il peso molecolare dell'argon deve essere 40.

Interessa quindi per la sistematica a questo punto stabilire se la molecola dell'argon è mono-bi-poliatomica. Si sa che dalla velocità del suono in un gas si può dedurre il rapporto del calore specifico a pressione costante e quello a volume costante secondo l'equazione

$$n\,2 = v = \sqrt{\frac{e}{d}\,[1 + a\,.\,t]\,\frac{C_p}{C_v}}$$

dove n rappresenta il numero delle vibrazioni, λ la lunghezza d'onda, v la velocità, e il coefficiente di elasticità isotermica, d la densità, $(t + a\,.\,t)$ il binomio di dilatazione, C_p il calore specifico

a pressione costante, C_v il calore specifico a volume costante; ora da Rayleigh e da Ramsay furono eseguite due serie d'esperienze tra loro differenti, una in un tubo di 2 m.m. di diametro, l'altra in un altro tubo di 8 m.m. e con campione di gas completamente puro e come rapporto dei calori specifici dell'argon ebbero la cifra 1,65. Da ciò resulterebbe che l'argon è un gas, nel quale tutta l'energia cinetica è spesa sul movimento di traslazione molecolare, poichè la teoria ciuetica dei gas e la termodinamica portano alla conseguenza che deve esistere la relazione

$$\frac{K}{H} = \frac{3\,(C_p - C_v)}{C_p}$$

dove K rappresenta l'energia di traslazione della molecola d'un gas, H la loro energia cinetica, C_p e C_v i rispettivi calori specifici a pressione e a volume costante; relazione dalla quale si capisce benissimo che K sarà tanto più vicino ad H, quanto più il rapporto $\frac{C_p}{C_v}$ si avvicinerà al valore 1,667, giacchè per

$$K = H$$

abbiamo

$$\frac{C_p}{C_v} = K = \frac{5}{3} = 1{,}667$$

Il caso per cui i valori di K e H si eguagliano (K = H) si verificherà solo quando le singole molecole non abbiano nessun movimento di rotazione e quando non ci sia da tener conto di nessun movimento interatomico [1].

Kundt e Warburg hanno dimostrato che il vapore di mercurio dà per il rapporto K il numero 1,67. Noi sappiamo, basandoci su le leggi fondamentali della chimica, che la molecola del mercurio è monoatomica; dunque il rapporto 1,67 confermerebbe per via tanto diversa quello che noi antecedentemente conoscevamo per ragioni d'ordine chimico. Nel caso del mercurio il rapporto 1,67 esprimendo l'assenza d'energia interatomica, è ritenuto come una prova della monoatomicità del vapore di questo elemento; tro-

[1] R. Nasini. Atti del R. Ist. Veneto 1895, t. 53, p. 691.

vando per l'argon il rapporto 1,65 s'imporrebbe la stessa conclusione.

Si verrebbe adunque a concludere che la molecola dell'argon deve essere monoatomica come quella del mercurio e che essendo 40 il peso molecolare dell'argon dedotto dalla densità, tale numero deve anche rappresentare il peso atomico.

Quale sarà il posto dell'argon nella classificazione di Mendelejeff se esso, come resulta dal valore di K ha il peso atomico 40?

Nel primo gruppo verticale si trovano litio, potassio e rubidio coi relativi pesi atomici 7; 39,1; 8,2; nel secondo gruppo glucinio, calcio e stronzio coi pesi atomici 9; 40; 85. Perciò l'argon non trova posto; porlo avanti o dopo il calcio sconvolgerebbe le serie susseguenti e i pesi atomici dei tre elementi K [39,1] Ca [40] A [39,9] differirebbero fra loro meno d'un'unità, il che sarebbe un'anomalia.

L'argon verrebbe ad essere un isomero, uno stato allotropico del calcio con proprietà però affatto differenti come si vedrà in seguito, e questo fatto basterebbe da solo ad abbattere il principio fondamentale che cioè, le proprietà dei corpi semplici sono funzione periodica dei pesi atomici, principio che costituisce la base della classificazione di Mendeleieff, la quale, dopo tutto come osserva Rucker, non è che una legge empirica non basata attualmente su alcuna teoria dinamica e non si trova al livello d'una di quelle grandi generalizzazioni meccaniche che non possono essere distrutte, senza distruggere conseguentemente l'insieme delle nostre nozioni fondamentali sulla scienza.

Costituendo la monoatomicità dell'argon un fatto di gravità tale da scuotere fino dalle sue fondamenta l'attuale classificazione degli elementi; s'è cercato da alcuni di concepire, come si possa avere anche per un gas poliatomico il valore di K assai vicino a 1,67.

A proposito di questo, Nasini ritiene che non si farebbe uno strappo troppo forte alla teoria cinetica dei gas, ove si supponesse che le molecole d'un gas fossero piccolissime; allora, poichè nei movimenti di rotazione figura il quadrato delle loro dimensioni, l'energia dei movimenti di rotazione sarebbe una frazione trascurabile di fronte a quella dei movimenti di traslazione e si avrebbe quindi anche per i gas poliatomici il rapporto di K assai prossimo a 1,67; ma si può osservare che per adesso nessuno dei gas

aventi molecole bi opoliatomiche ha dato per il rapporto K un valore così vicino a 1,47 come l'ha dato l'argon, dimodochè questo verrebbe a costituire un'eccezione. Riguardo sempre a questo argomento Fitzgerald (1) ha scritto quanto segue: " La ragione per cui si ammette che il rapporto 1,66 tra i calori specifici prova la monoatomicità d'un gas, è che in un gas monoatomico non v'è movimento interno di qualche importanza. Se dunque gli atomi in una molecola sono legati tra loro in modo da non produrre quasi alcun movimento interno, questo gas si comporta come un elomento monoatomico perciò che riguarda il calore specifico. Che gli atomi dell'argon sieno uniti intimamente, sembra probabile, considerando la sua inerzia chimica.

" Quindi la conclusione che si ricava dal rapporto dei suoi calori specifici si è, non già che esso sia monoatomico, ma che i suoi atomi sono tra loro legati nella sua molecola in modo che la molecola nel suo insieme si comporta come se fosse monoatomica ".

Ciò è esatto; ma conduce però a considerare l'argon in un modo eccezionale e opposto alle concezioni che ci siamo formati riguardo ai movimenti interni dei gas aventi molecola poliatomica. Anche Rayleigh mentre ritiene giustissime l'osservazioni di Fitzgerald osserva però che è difficile potere immaginare come due atomi legati tra loro, ciò che si può rappresentare in modo non affatto inesatto come un qualche cosa costituito da due sfere toccantesi fra loro, possano muoversi senza acquistare, dato il loro singolare insieme, un'energia di rotazione considerevole; egli è di opinione che si debba considerare l'argon come monoatomico; ma volendo, negando valore ai fatti, considerare la molecola dell'argon biatomica, tuttavia questo non rientrerebbe con tanta fretta nella classificazione degli elementi.

Molti eminenti scienziati fra i quali Glastone (2) e Mendeleieff sono infatti di opinione che l'argon nell'ipotesi che fosse 20 il suo peso atomico, troverebbe posto nel gruppo VIII dopo il fluore, dimodochè avrebbe una funzione colligativa analoga a quella degli elementi dell'ottavo gruppo e renderebbe meno brusco il passag-

(1) Proc. Roy. Soc. 1895, t. 57, pag. 312.
(2) Chem. Centralbl, 1895, t. II, pag. 710.

gio tra il fluoro e il sodio. Nel 1885 il Piccini riteneva che dopo il fluoro potesse trovar posto un altro elemento con proprietà tale da costituire un tipo di passaggio tra il fluoro e il sodio poichè in una sua memoria: [Sul limite delle combinazioni e sul sistema periodico degli elementi] scriveva: " I quattordici elementi dal litio al cloro non formano un periodo intero, perchè manca il gruppo VIII; questa mancanza del gruppo VIII rende brusco il passaggio dal fluoro al sodio, mentre è graduale quello dal manganese al rame e anche, sebbene non perfettamente per la mancanza dell'elemento [100] dal molibdeno all'argento ".

Il Mendeleieff però nel tempo stesso che inclinava a collocare l'argon dopo il fluore, faceva subito osservare che esso si troverebbe col fluore e col sodio in rapporti ben diversi da quelli in cui si trovano gli elementi costituenti il gruppo VIII del primo grande periodo col manganese e col rame; verrebbe in tal guisa ad essere costituito fra i primi due periodi un gruppo VIII, cho differirebbe sostanzialmente da quello che unisce le successive serie.

Oggi anche il Piccini è d'opione differente e crede che in realtà debba ritenersi che il fluore chiude il primo piccolo periodo.

Rayleigh e Ramsay che ammettono la monoatomicità dell'argon, si sforzano di far rientrare questo gas nella classificazione supponendo che costi di due elementi uno con peso atomico 37, l'altro 82 (1) e l' esperienze di Crookes sulla dualità dello spettro parrebbero confortare quest'ipotesi; ma il fatto che i due spettri, uno della luce rossa, l' altro della luce azzurra, i quali il Crookes è riuscito a fotografare in parte sovrapposti, hanno in comune 35 linee, costituisce secondo Glastone (2) un argomento in favore dell'unità fondamentale di questo corpo.

E poi, se si deve dalla duplicità dello spettro ritenere come provata la mescolanza di due gas, non v'è ragione di non venire alla medesima conclusione per l'ossigeno e per l'azoto, poichè anche l'azoto ha due spettri distinti e l'ossigeno ne presenta quattro. Quindi la prova spettroscopica, quantunque interessante, in questo caso, non giustifica tale conclusione.

(1) Nature et Revue, gen. des Scan. 1895, p. 199.

(2) Revue scient. 1895, t. IV, p. 545.

Che ci troviamo invece in presenza d'una sostanza elementare ce lo mostrano anche l'esperienze di Olszewski; questi ha costatato nell'argon una costanza nel punto di fusione e di ebollizione; anche la temperatura e la pressione critica sono costanti e nella liquefazione la pressione rimane pure sensibilmente costante fino a che il gas non s'è tutto liquefatto e non ha potuto mai, l'autore citato, rilevare la presenza d'un corpo più facile a condensarsi. Ma supposto anche che l'argon risulti costituito dalla mescolanza di due elementi aventi i relativi pesi atomici 37 e 82, possiamo noi collocare il primo dopo il cloro e il secondo dopo il bromo come hanno proposto Rayleigh e Ramsay?

Osserviamo attentamente i diversi periodi; subito viene notata la relazione che esiste fra i grandi periodi ed i piccoli; tutti infatti principiano con un metallo alcalino e terminano con un alogeno; dopo l'alogeno non v'è posto per altri elementi ed un nuovo periodo si apre col metallo alcalino. Il gruppo VIII nei grandi periodi segna la transizione fra i primi e gli ultimi sette termini e non viene già dopo l'alogeno. Ammettere adunque che dopo il cloro possano collocarsi uno o più elementi a costituire il gruppo VIII è, come osserva giustamente il Piccini [1], disconoscere la funzione colligativa di detto gruppo.

Che l'argon non sia un corpo composto infine, ce lo dimostrano a sufficienza il carattere del suo spettro, la sua stabilità, il rapporto tra i suoi calori specifici ed il fatto importantissimo trovato da Berthelot [2] che cioè l'argon si può combinare col solfuro di carbonio e che poi dal composto ottenuto, si può tale e quale rigenerare mediante l'azione della potassa alcolica.

Qualunque sia l'interpretazione che si voglia dare al rapporto K riferentesi all'argon; da qualunque punto di vista cioè si voglia considerare la sua molecola e qualunque sia la sua natura, esso non trova posto nella classificazione degli elementi.

Da ciò è sorto in alcuni il dubbio che l'argon non sia un elemento nuovo e appena Rayleigh e Ramsay ebbero annunziato al mondo scientifico la loro scoperta, Mendeleieff per il primo emise l'idea che l'argon fosse una modificazione allotropica dell'azoto e

(1) Piccini. Gazz. chim. It. t. 29, pag. 172.
(2) C. R. t. 120, pag. 522-581.

como tale adunque non doveva trovar posto nel sistema periodico [1].

Dopo di lui Berthelot [2] ed altri chimici come Dewar, Brauner [3] Phipson [4] e Dorossewsky furono della stessa opinione basandosi tutti quanti principalmente sul fatto che il maggior numero trovato per la densità dell' argon, differisce di poco da 21 e che per conseguenza se invece di 40 fosse 42 il peso molecolare dell'argon, questo peso rappresenterebbe una volta e mezzo quello dell'azoto; in una parola l' argon starebbe all' azoto nello stesso rapporto che l'ozoto sta all'ossigeno ordinario

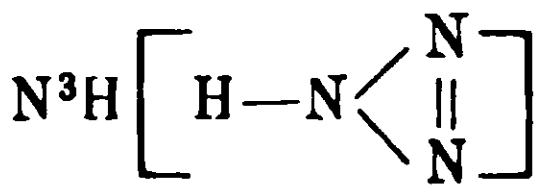
inoltre il concetto di atomi molto ravvicinati spiegherebbe la sua grande inerzia ed un sistema $[N^3]_2$ di peso 42 e che non dimostra alcun lavoro interno, si comporterebbe, rispetto al rapporto dei calori specifici, come sostanza monoatomica.

Però nello stato attuale delle nostre conoscenze quest' ipotesi viene resa inverosimile oltre che da vari argomenti teorici da un'infinità di esperienze. Da Ramsay sono state ripetute le misure sulla densità dell'argon e mai sono state trovate cifre che toccassero solo 20 e determinazioni esattissime hanno portato infatti al numero 19, 94. Ammettere che realmente sia 21 la densità dell'argon e che a causa dell'azoto entrato nel gas sembri 20, supporrebbe una contaminazione da parte dell'azoto per lo meno del 14 % mentre che soltanto in quantità dell' 1 ½-2 % viene già rivelato dall'analisi spettrale. È noto poi che il titanio ha una grande affinità per l' azoto, invece si può scaldare il titanio in una atmosfera di argon, anche fino alla temperatura di rammollimento del vetro, senza avere alcuna combinazione; e lo stesso avviene per il bario e per il litio.

Peratoner ed Oddo [5] hanno fatto delle esperienze per vedere

(1) Chem. Zeit. 1895, pag. 488.
(2) Chem. Centralbl. 1895, t. I. pag. 676.
(3) C. R. t. 120, pag. 522-581.
(4) Chem. Centralbl. 1895, t. I, pag. 676.
(5) Gazz. chim. 1895.

se dall'acido azotidrico:



potevano ottenere l'argon o una modificazione allotropica dell'azoto. Ma, tanto dall'elettrolisi del triazoturo di sodio e dall'acido azotidrico, quanto dalla saponificazione del triazoparanitrobenzene, come pure anche dalla decomposizione rapida del triazoturo d'argento per mezzo del calore, non hanno ottenuto altro che azoto; anzi gli autori fanno inoltre osservare, a proposito della decomposizione del triazoturo d'argento che, sebbene esista una grande analogia fra i cianuri e i derivati dell'acido azotidrico, la formazione del radicale N^3 libero o di $N^3 - N^3$ non è possibile.

L'argon sottoposto all'azione prolungata del calore e della scintilla elettrica non cambia per nulla di natura e, come ha dimostrato Berthelot (1) può essere rigenerato colle sue proprietà iniziali dalle sue combinazioni; proprietà tutte da escludere nell'argon uno stato allotropico dell'azoto.

Perciò, fino a che non ci saranno fatti in contrario, noi dobbiamo considerare l'argon come un elemento con molecola monoatomica e con peso atomico = 40; come tale naturalmente non trova posto nel sistema periodico; ma d'altra parte lo ripetiamo la grande generalizzazione chimica di Mendeleieff non è che una legge empirica e se non altro ha il merito d'avere indirizzato i chimici attraverso a mille e nuove ricerche ed aver dato un forte sviluppo alla chimica inorganica; ma rispetto a questo nuovo componente dell'aria si mostra del tutto insufficiente senza averne preveduto nè l'esistenza nè le proprietà.

Un'altra questione interessante che riguarda il sistema periodico è la forma limite di combinazione; Mendeleieff ha scelto le seguenti combinazioni ossigenate. $Na^2O . MgO . Al^2O^3 . SiO^2 . SO^3$; $K^2O . CaO . Cr^3O^3 . Fe()^3 . CoO^2 . Cu^2O$. ecc. ecc.; in una parola tutti gli ossidi che appartengono al tipo dell'acqua.

Se noi portiamo sull'ordinate il numero massimo di atomi di ossigeno al quale due atomi di ciascun corpo possono combinarsi

(1) Loc. cit.

e sulle ascisse i relativi pesi atomici, si viene ad ottenere una curva ammirabile per la sua regolarità e per la sua simmetria.

Dallo studio di questa curva si sa che è dato prevedere l'esistenza e all'incirca le proprietà di elementi ancora sconosciuti.

Fra il molibdeno e il rutenio ad es. v'è posto, come si vede, per un elemento di proprietà vicinissime al manganese e il cui peso atomico deve esser compreso fra quello del molibdeno e quello del rutenio; così pure si prevede l'esistenza d'un metallo con peso atomico di poco superiore a quello del didimio e che avrà certo analogia col molibdeno.

Si potrebbe seguitare a fare altre previsioni in quantochè non mancano posti vuoti nella curva mano mano specialmente che si va verso l'ultime curve e a detta di Mendeleieff essi giungerebbero al numero di 23 senza contare quegli elementi che potessero venire scoperti e dei quali il peso atomico fosse superiore a 240.

La curva dunque originata dalla combinazione felicissima del peso atomico colla valenza massima espressa dagli ossidi scelti da Mendeleieff è sotto tutti i rapporti ammirabile; ma qui sorge il dubbio che cioè se gli ossidi scelti da Mendeleieff rappresentano realmente il limite massimo di combinazione degli elementi.

Questo dubbio è giustificato dal fatto che esistono degli ossidi superiori quali ad es. $Zn^2O^3.TiO^3.U^2O^6.Tp^2O^7.CO^3.SrO^2.BaO^2.Cl^2O^3$ etc. etc... ai quali tutti è stato convenuto di dare il nome di perossidi e considerarli come derivati dell'acqua ossigenata. Se queste ultime forme di combinazione, che sono incontestabilmente più ricche in ossigeno di quello che non lo sieno i derivati dell'acqua, rappresentassero il vero limite massimo di combinazione portato sull'ordinate anzichè dare una curva regolare e simmetrica origenerebbero invece una curva irregolarissima.

Il Blomstrand, il Geuther ed altri ammisero, prima ancora che esistesse il sistema periodico, che questi ossidi costituissero vere e proprie forme superiori di combinazione, mentre la maggior parte dei chimici, dopo sorta la classificazione di Mendeleieff, non rispondendo i perossidi alle esigenze di questa, furono d'opinione contraria e il loro diverso pensare veniva avvalorato dalla gran differenza esistente a quel tempo fra le due serie d'ossidi. È di massimo interesse per noi mostrare come questa netta e assoluta

distinzione sia andata mano a mano affievolendosi col volgere degli anni e col progredire nelle ricerche scientifiche. Una volta si credeva, e ciò è durato molto tempo, che i perossidi non potessero dare derivati salini analoghi a quelli degli ossidi del tipo dell'acqua ed era appunto questa la caratteristica principale che dava un'impronta tutt'affatto speciale ai perossidi e contro la quale s'infrangevano l'opinioni di Blomstrand e di Geuther.

Ma ecco che nel 1877 Fairley (1) preparò il perossido di uranio [UrO^4] e da questo i peruranati; il Berthelot (2) nel 1878 ottenne il perossido di solfo [S^2O^7] ed intravide il persolfato baritico; nel 1882 il Piccini (3) ottenne l'acido pertitanico [TiO^3] e nel 1884 osservò che, neutralizzando con ammoniaca il liquido giallo rosso [che si ottiene per azione del biossido di bario sopra la soluzione solforica d'acido titanico e che contiene acqua ossigenata e acido titanico nel rapporto $TiO^2.H_2O_2$] e aggiungendo poi del fluoruro neutro di ammonio, si aveva un precipitato cristallino di color violetto insolubile nel fluoruro d'ammonio e pochissimo solubile nell'acqua. Questo precipitato, lavato prima con acqua, poi con soluzione concentrata di fluoruro d'ammonio, in seguito con poco alcol assoluto ed esposto all'aria, subisce una profonda trasformazione. Il colore violetto si fa a poco a poco giallastro, finchè dopo molte ore, presenta un color giallo uniforme. Mentre prima il prodotto cristallino era pochissimo solubile nell'acqua, ora lo è completamente e la soluzione evaporata dà dei piccoli ottaedri regolari che colorano l'acqua d'un bel giallo d'oro. La soluzione acquosa acidificata con acido solforico riduce il permanganato svolgendo ossigeno; alcalinizzata con ammoniaca dà un precipitato fioccoso giallo. Il modo di preparazione e i caratteri analitici del composto ottaedrico fecero ritenere che esso contenga dell'ossigeno in quello stato in cui si trova nell'acqua ossigenata; l'analisi poi quantitativa portò alla seguente formula: $TiO^2Fl^2.3NH^4Fl$. La reazione che avviene quando il prodotto violetto s'ossida all'aria, può essere espressa dalla seguente equazione

$$Ti^2Fl^6.6NH^4Fl + O^2 = TiFl^4 + 3NH^4Fl + TiO^2Fl^2.3NH^4Fl$$

(1) I. Chem. Soc. t. XXXI, pag. 133.
(2) C. R. t. CXII, pag. 1481.
(3) Gazz. Chim. It., t. XXIII e XXIV.

Il Piccini adunque è riuscito a sostituire nel perossido di titanio [TiO^3] una parte dell'ossigeno col fluore ed ha ottenuto così i fluossipertitanati. Abbiamo voluto insistere su questa preparazione, poichè è stata questa la prima serie conosciuta di composti salini ben definiti e ben cristallizzati contenenti ossigeno in quello stato in cui trovasi nell'acqua ossigenata.

I persolfati intraveduti da Berthelot furono preparati allo stato di purezza nel 1891 dal Marschal e nel medesimo anno furono ottenuti dal Piccini i fluossipermolibdati, i fluossipertantaliati, i fluossipertungstati e i fluossiperniobati. Questi composti salini come ha osservato il Piccini, hanno formule simili ai corrispondenti composti normali sia per il rapporto fra la fluoanidride e il fluoruro metallico, sia anche per il numero di molecole d'acqua di cristallizzazione che essi contengono come si può vedere nella seguente tabella:

M_0O^3	$M_0O^2Fl^2.2KFl.H^2O$	$—M_0O^3Fl^2.2KFl.H^2O$	M_0O^4
M_0O^3	$M_0O^2Fl^2.2RbFl.H^2O$	$—M_0O^3Fl^2.2RbFl.H^2O$	M_0O^4
M_0O^3	$M_0O^2Fl^2.3NH_4Fl$	$—M_0O^3Fl^2.3NH^4Fl$	M^0O^4
WO^2	$WO^2Fl^2.2KFl.H^2O$	$—WO^3Fl^2.2KFl.H^2O$	WO^4
TiO^2	$TiFl^4.3NH^4Fl$	$—TiO^2Gl^2.3NH^4Fl$	TiO^3
Nb^2O^5	$NbOFl^3.2KFl.H^2O$	$—NbO^2Fl^3.2KFlH^2O$	Nb^2O^7
Ta^2O^5	$TaFl^5.2KFl$	$—TaO^2Fl^3.2KFl.H^2O$	Ta^2O^7

Di più il Bucca (1) studiando questi composti sotto l'aspetto cristallografico ha costatato che essi sono geometricamente isomorfi con quelli normali.

Il Melikoff (2), il Muthnam, Nagel (3) e il Pissarjewsky (4) hanno trovato i sali alcalini e alcalino terrosi d'un gran numero di perossidi e, mercè loro, noi conosciamo oltre a quelli già detti, i pervanadati, i perniobati, i percarbonati etc..... È pure dimostrato che i perossidi si uniscono tanto ai protossidi che ai perossidi stessi alcalini: così UrO^4 si unisce a Na^2O e a Na^2O^2. I perossidi adunque possono, come gli ossidi del tipo dell'acqua, dare delle vere

(1) Z. f. anog. Chem., t. I, pag. 51; t. II, pag. 21.
(2) Ber. t. XXX, pag. 2902; t. XXXI, p. 482, 678, 958.
(3) Ber. t. XXXI, pag. 1834.
(4) Ber. t. XXX, pag. 2902; t. XXXI, pag. 632, 678, 953.

e proprie serie di ossisali e fluossisali. Il carattere che un tempo distingueva nettamente le due serie d'ossidi, cioè l'incapacità dei perossidi di dare dei derivati, viene necessariamente a mancare; sotto questo aspetto ossidi e perossidi presentano punti di contatto tali, da essere confusi. I metodi generali di ottenimento dei perossidi possono ridursi a quattro:

1.° Ossidazioni lente che avvengono a temperatura ordinaria in un mezzo più o meno umido.

2.° Azione dell'ossigeno a temperatura elevata e quindi del clorato di potassio in fusione, sugli ossidi inferiori e più raramente combustione dei metalli.

3.° Azione dell'ossigeno e dell'effluvio elettrico.

4.° Azione dell'acqua ossigenata.

Or bene con questi stessi metodi si possono ottenere gli ossidi del tipo dell'acqua. Il fatto che questi ultimi, a differenza dei perossidi si ottengono ancora per l'azione dell'acido nitrico sugli elementi o sui loro ossidi inferiori non costituisce un'eccezionale differenza, primo di tutto perchè sono state fatte delle esperienze in proposito, le quali hanno avuto esito incerto, secondariamente poi perchè si tratta d'un metodo secondario e non può esser messo in confronto col metodo generalissimo di ottenimento degli ossidi, quale è quello dell'ossidazione, sia lenta per mezzo dell'ossigeno atmosferico in un mezzo umido, sia repentina a mezzo degli ossidanti in fusione.

Una certa differenza si riscontra invece nelle reazioni che i due tipi di ossidi presentano. I perossidi hanno infatti la proprietà di ridurre in soluzione acida il permangauato potassico, mentre nessuno degli ossidi del tipo dell'acqua riduce questo reattivo ossidante sviluppando ossigeno. Possiamo notare che i persolfati non riducono il permanganato e che nei casi in cui si ha riduzione, questa è dovuta all'acqua ossigenata che si separa per azione degli acidi.

È vero pure che i persolfati rientrano nella regola generale, poichè come ha costatato Marskal [1] agiscono sul biossido di manganese e su quello di piombo; si tratta adunque d'un reattivo ossidante piuttosto che d'un altro; ma il fenomeno in fondo è lo stesso;

[1] Proc. Roy, Soc. Edunb., t. XVIII, pag. 63.

ma non possiamo però per questa sola differenza di comportamento, negare loro una forma più elevata di combinazione. La proprietà di ridurre il permanganato essi l'hanno acquistata col diventare più ricchi in ossigeno, come molti ossidi inferiori con proprietà basiche energiche, ad es. il protossido di manganese nello arricchirsi in ossigeno, acquistano proprietà acide.

Per la scelta della forma limite del manganese non s'è mica tenuto conto della differenza grandissima fra le preprietà del MnO e del Mn^2O^7; ma bensì delle loro formule di costituzione; lo stesso dobbiamo fare per i perossidi, dobbiamo cioè indagare, se è possibile, quale sia la costituzione ad essi corrispondenti, senza preoccuparsi dell'azione sul permanganato, la quale non ha altro valore all'infuori di fornirci un mezzo di riconoscimento e di distinzione.

Il Traube [1] ammette, come sappiamo che l'acqua ossigenata non sia un prodotto d'ossidazione dell'acqua, ma di riduzione (idrogenazione) dell'ossigeno, che sia costituita da due atomi d'idrogeno uniti ad una molecola intera di ossigeno, idea già emessa da Mendeleieff e che Traube s'è sforzato di sostenere con una serie grandissima d'ingegnose esperienze e considerazioni. Nell'ottenimento del perossido d'idrogeno per azione dell'acqua sopra i metalli avverrebbe che l'idrogeno staccandosi dall'ossigeno s'unirebbe coll'ossigeno molecolare $[O^2]$ formando così un composto atomicomolecolare esprimibile colla seguente equazione:

$$Zn + \begin{matrix} HO & H \\ HO & H \end{matrix} + O^2 = H^2(O^2) + Zn\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$$

Così pure, rimanendo nel concetto dol Traube, quando si fa passare la corrente elettrica attraverso le soluzioni acquose di acido solforico, l'idrogeno che si libera al catodo si unirebbe coli'ossigeno molecolare dell'aria che vien fatta gorgogliare nel liquido

$$H^2 + O^2 = H^2[O^2]$$

Traube, come è noto, spiega l'azione riducente dell'acqua ossigenata sopra alcuni composti ricchi in ossigeno $[MnO.PbO.KMnO^4]$

(1) Ber. t. XV, XX, XXII, XXVI.

ammettendo che si stacchi l'idrogeno unito in modo labile alla molecola dell'ossigeno e vada ad esplicare la sua azione riducente sopra il composto ossigenato; si sviluppa in questa reazione dell'ossigeno e secondo lui, sarebbe quell' ossigeno, che sotto forma di molecola era unito ai due atomi d'idrogeno. Il Traube perciò crede che l'acqua ossigenata non possa mai originarsi dall'ossigeno atomico; ma solo dall'ossigeno ordinario, cioè, molecolare, principalmente perchè non si trova traccia all' anodo di acqua ossigenata che viene anzi decomposta se vi si aggiunge. Questa ipotesi del Traube; per quanto sostenuta con molta copia d' esperienze, con molta difficoltà può essere accettata.

Non è vero che l' acqua ossigenata non si formi all' anodo nell' elettrolisi delle soluzioni diluite d' acido solforico; anzi in molte circostanze vi comparisce sempre come hanno dimostrato gli studi e le ulteriori ricerche del Kuriloff, del Sebonherr e dello Starck [1], si formerà è vero per un processo secondario e cioè per la scomposizione dell' acido persolforico originatosi; ma questo composto contiene già l'ossigeno in quello stato che è contenuto nell' acqua ossigenata. Gli studi recenti di Haber e Grinbery [2] farebbero anche ritenere possibile l' addizione di due ossidrili-ioni per mezzo del processo anodico, in quella stessa guisa che avviene l' unione di due HSO^4-joni nella formazione dell' acido persolforico. D' altra parte è dubbio che si possa esprimere colla nota equazione

$$H^2 + O^2 = H^2[O^2]$$

la formazione catodica dell'acqua ossigenata, poichè pare che esistano delle esperienze dimostranti la comparsa sfuggevole al catodo del quadrantossido d'idrogeno, il quale coll'ossigeno si scomporrebbe in acqua ossigenata giusta l'equazione:

$$H^2O + O^2 = H^2O + H^2O^2$$

Se così fosse anzichè trattarsi della distribuzione di due atomi di idrogeno intorno alla molecola dell' ossigeno, si tratterebbe in-

(1) V. Soc. Chim. Rus., t. XXIII, pag. 142 — Z. f. Elektrochem, pag. 416; Z. f. physik. Chem. t. 29.

(2) Z. f. anorg. Chem. t. XVIII, pag. 43.

vece d'una riduzione operata dal catodo seguita immediatamente dalla reazione dell'ossigeno libero sopra il prodotto formatosi. Una delle ragioni che hanno indotto il Traube ad immaginare nuovi metodi di congiungimento atomico è che il perossido d'idrogeno non si può ottenere per ossidazione diretta dell'acqua. Ammessa pure questa impossibilità, noi sappiamo però che mediante degli ossidanti [e l'ossidazione avviene per addizione di atomi e non di molecole intere di ossigeno] si può passare dagli ossidi del tipo dell'acqua a quelli del tipo dell'acqua ossigenata, che è lo stesso; così si ottengono infatti i perossidi di solfo, di sodio e di bario.

Il Traube naturalmente cerca di spiegare quest'ossidazione colla sua ipotesi atomo-molecolare, sostenendo, riguardo al perossido di solfo, che l'ossigeno vi si trova unito integralmente allo stato di molecola senza cioè scindersi nei suoi atomi.

$$3SO^2 + 2O^2 = SO^2[O^2].SO^2[O^2] + SO^2 = SO^3.SO^2[O^2] + SO^3 = S^2O^5[O^2] = S^2O^7$$

Se questo si potrà ammettere per il perossido di solfo non si può accettare per i perossidi di sodio e di bario, nei quali bisogna ammettere che ad un atomo di ossigeno presistente nell'ossido, ve ne sia aggiunto un altro proveniente dalla scissione della molecola dell'ossigeno. Ragionare diversamente porterebbe alle seguenti inammissibili equazioni.

$$Na^2O + O^2 = Ha^2[O^2] + O \,.\, BaO + O^2 = Ba[O^2] + O$$

E non possiamo neppure ammettere col Traube che tutti gli olossidi (come egli chiama i perossidi) debbano contenere un numero pari di atomi di ossigeno, poichè noi conosciamo

$$TiO^3.ZnO^3.ThO^3.V^2O^r.MoO^3Fl^2 — WO^3Fl^3 — NbO^3Fl — TaO^3Fl \text{ etc.....}$$

i quali tutti contengono una o due molecole intere d'ossigeno, insieme ad uno o tre atomi di ossigeno. Un'altra ipotesi che ha incontrato molto favore, è quella di considerare l'acqua ossigenata costituita da due ossidrili uniti insieme HO — OH ipotesi avvalorata dalla reazione di Carius per la formazione dei glicoli dall'olefine.

$$\begin{array}{c} CH^2 \\ \| \\ CH^2 \end{array} + \begin{array}{c} OH \\ | \\ OH \end{array} = \begin{array}{c} CH^2 - OH \\ | \\ CH^2 - OH \end{array}$$

e degli idrati dei metalli.

$$Zn + \begin{array}{c} OH \\ | \\ OH \end{array} = Zn \begin{array}{l} \diagup OH \\ \diagdown OH \end{array}$$

Ma non c'è neppure bisogno di ricorrere alla formula ossidrilica, per darsi ragione di queste reazioni quando si pensi che dall'olefine per ossidazione con permanganato potassico in soluzione alcalina si possono ottenere i glicoli e dallo zinco, per mezzo dell'acqua o dell'ossigeno libero, l'idrato relativo.

La formula ossidrilica poi non ci spiega le reazioni di riduzione, nè ci fa conoscere la tendenza che ha l'acqua ossigenata alla scomposizione

$$H^2O^2 = H^2N + O$$

mentre questa resulterebbe chiaramente dalla formula del Bnff.

$$H^2 = \overset{IV}{O} = \overset{II}{O}$$

Il Traube rigetta quest'ipotesi adducendo molte e profonde osservazioni critiche e il Briihl [1] a proposito della formula ossidrilica dell'acqua ossigenata conclude che non è che una pura astrazione sulla falsariga delle dottrine della valenza e della struttura chimica; è un simbolo che, non rappresenta le proprietà dell'ac- l'acqua ossigenata, anzi non ce le fa in alcun modo prevedere.

V'è poi chi ammette, che l'ossigeno nell'acqua ossigenata si trovi in una forma inferiore di combinazione cioè nella forma OH, anzichè nella forma $O\times^2$ e l'azione ossidante del perossido verrebbe spiegata dalla tendenza che ha l'ossigeno a tornare nella forma abituale $O\times^2$ tendenza che si può rappresentare colla seguente equazione:

$$2O\times = O\times^2 + O$$

[1] Ber., t. XXVIII, pag. 2849.

Per spiegare poi con tale ipotesi le così dette reazioni di riduzione si ammetterebbe che si avessero da prima delle vere e proprie reazioni di ossidazioni, ottenendo un composto della formola OX il quale poi a seconda delle condizioni dell' esperienza o sarebbe stabile o si scinderebbe in un composto OX ed in O; in una parola lo svolgimento di ossigeno sarebbe dovuto ad una reazione secondaria ([1]).

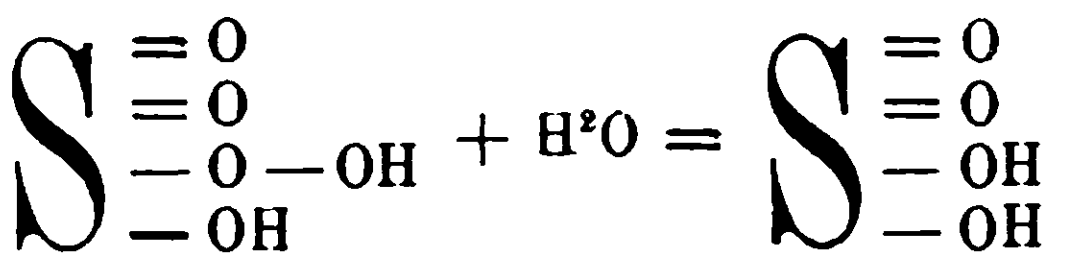
Non si può discutere nè in merito, nè a carico di questa interpretazione poichè ancorà sono sempre discordi l' opinioni dei chimici relativamente all'andamento di riduzione, operato dai perossidi sopra alcuni composti ricchi d' ossigeno, quali il biossido di manganese, il biossido di piombo e specialmente il permanganato potassico. Berthelot ([2]) infatti avrebbe osservato che sperimentando a temperatura molto bassa, il permanganato potassico viene scolorato dall'acqua ossigenata senza sviluppo d'ossigeno e da questo fatto dedurrebbe che si formi in principio il triossido d' idrogeno, il quale in seguito si decomporrebbe in H^2O e O^2, del quale una metà apparterrebbe all' acqua ossigenata e l' altra al permanganato.

Back ([3]) dagli studi fatti sulle reazioni del perossido d'idrogeno e il permanganato potassico verrebbe ad ammettere l' esistenza d' una combinazione ossigenata dell' idrogeno ancora più ricca in ossigeno di quella ammessa da Berthelot e corrispondente alla formula H^2O^4.

Questa conclusione di Bach viene confutata da Henry e Armstrong ([4]) e più ancora da Baeyer e Villiger ([5]) i quali ultimi non approvano nemmeno il triossido d'idrogeno di Berthelot ritenendo tali composti come errori di osservazione; perciò essi si schierano dalla parte di Weltzien e Traube, i quali come abbiamo detto ammettono che l'idrogeno dell' acqua ossigenata venga bruciato dall'ossigeno dell'acido permanganico, mentre che si sviluppa l' ossigeno appartenente al perossido d'idrogeno. Questa interpretazione viene da loro appoggiata sull' analogia dell' acqua ossigenata col-

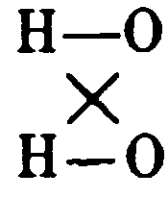
([1]) Z. f. anorg. Chem., t. XII, p. 177.
([2]) C. R., CVIII, 25.
([3]) Ber. 33, pag. 1506.
([4]) Proc. Chem. Soc. 16, 134.
([5]) Ber. 33, pag. 1504.

l'idrogeno solforato, sulla relativa stabilità dell' acido di Caro [1] rispetto all' acido permanganico e sul modo ancora di scomposizione dell' acido perbenzoico, l' idrogeno del quale viene bruciato dall'ossigeno dell' acido stesso originando come prodotti di scomposizione, acqua, ossigeno, acido benzoico e perossido di benzoile. A queste confutazioni Back non ha dato valore alcuno poichè gli autori citati dice hanno sperimentato con soluzioni diluite di acido di Caro, mentre egli ha sempre sperimentato con soluzioni concentrate e sostiene che in tali condizioni l'acido di Caro viene ridotto dal permanganato e che anzi con tale reattivo si potrebbe comodamente titolare; ma non è bene accertato dai lavori di Back ee questa reazione dell' acido di Caro col permanganato dipenda dal comportamento speciale di questo singolare composto oppure dai prodotti della sua idrolizzazione



cioè dall'acqua ossigenata [2].

Ritornando a trattare della costituzione dell' acqua ossigenata diremo come sia stata anche proposta la formula



la quale ci farebbe considerare i perossidi come rappresentanti della formula limite e quindi superiori, per ciò che riflette il limite massimo di combinazione, agli ossidi del tipo dell' acqua, come tali sono incontestabilmente per la quantità d' ossigeno che contengono.

Disgraziatamente noi non abbiamo per ora nessun dato fisico che ci guidi nella scelta delle diverse ipotesi proposte e ci additi quale dobbiamo preferire: ciò che noi conosciamo ci porterebbe a delle ipotesi arditissime come quella del Brühl dedotta dalla de-

(1) Zeitsch. f. anarg. Chem. 1898, 845.
(2) Ber. 34, 1901.

terminazione spettrometrica, la quale verrebbe a concludere per la tetravalenza dell'ossigeno nell'acqua ossigenata

$$H - O \equiv O - H$$

e proseguendo il corso delle idee ad ammettere l' acqua come un composto non saturo

$$\begin{array}{c} | \\ H - O - H \\ | \end{array}$$

Riassumendo per ora non abbiamo dati certi per considerare i perossidi come forme superiori di combinazione; ma il giorno in cui la loro costituzione sarà, senza discussione, affermata, la sistematica pure ne risentirà indubbiamente e crediamo, senza esagerazione, che la generalizzazione di Mendelejeff, nello stato attuale delle cose, dipenda esclusivamente dal resultato che avranno ricerche di tal guisa; e se da un lato riconosciamo l'insufficienza delle attuali nostre conoscenze intorno ad una questione così interessante, dall' altro dobbiamo riconoscere quanto cammino sia stato percorso, quali e quanti difficoltà sieno state superate prima di arrivare al punto di riunire e quasi confondere insieme, e per l'origine e per la proprietà di dare derivati, quelle due serie d'ossidi, che, non sono molti anni, si ritenevano tanti lontani tra loro da non ritener possibile alcuno avvicinamento.

Anche al Glucinio per le varie e discordi opinioni sulla sua valenza non è stato ancora assegnato con precisione un posto nel sistema periodico.

Da Nilson e Petterson è stata determinata la densità di vapore del cloruro che avrebbe condotto ad ammettere per la glucina la formula GlO; però si osserva che essa non può rientrare nella legge di Dulong-Petit se non viene considerato come un sesquiossido [Gl^2O^3]. Più tardi anche Combes ha determinato la densità di alcuni composti organici del glucinio ed è arrivato a concludere per la bivalenza del metallo e per la formula GlO al suo ossido, si ha perciò contradizione fra l'ipotesi di Avogadro e la legge di Dulong-Petit.

Mancando l' allume di glucinio, il Wyrouboff, per risolvere la

questione, è ricorso all'acido silico-tungstico. Egli ha trovato che i ailicotungatati di glucinio somigliano perfettamente, sia per la forma cristallina, sia per la formula ai silico-tungstati dei sesquiossidi e differiscono essenzialmente da quelli dei monossidi, deducendo perciò che la glucina è un sesquiossido. Il Muthmam [1] però ritiene che quando si tratta d'una molecola molto complessa, come quella dell'acido silico-tungstico, soltanto da per sè stessa determina la forma cristallina dei sali e per conseguenza, in tali casi, dai rapporti isomorfi non si può trarre alcuna conclusione sulla valenza dei metalli in questi sali. In appoggio delle proprie deduzioni il Wyrouboff richiama l'attenzione sopra l'azione dell'acqua ossigenata sui diversi ossidi, facendo osservare come per l'azione dell'acqua ossigenata tutti quanti gli ossidi, eccettuati i sesquiossidi, passano a dei gradi superiori di ossidazione. Ora la glucina sotto l'azione anche prolungata del perossido d'idrogeno, non subisce alcun cambiamento, si comporta adunque come un sesquiossido. Possiamo perciò concludere insieme al Wyrouboff, che se da ciò che noi sappiamo di certo sul glucinio non possiamo essere autorizzati a considerarlo come un sesquiossido, d'altra parte non si può nemmeno ritenere come bivalente, poichè, oltre il suo comportamento sotto l'azione dell'acqua ossigenata, vi sono altri caratteri, quali la volatilità del cloruro, la solubilità dell'ossalato, la mancanza dei solfati acidi, la facoltà di sostituire una parte dell'alluminio nei feldspati, che deporrebbero tutti in favore della trivalenza.

Se diamo uno sguardo alla tabella contenente gli elementi disposti a seconda dell'esigenze della legge periodica e coi loro rispettivi pesi atomici, sorprende il vedere assegnato al tellurio il peso atomico 125 che da nessuno è stato confermato, anzi tutte quante le determinazioni fatte portano al numero 128 per il quale il tellurio non potrebbe più occupare il posto che ha attualmente; ma dovrebbe invece esser collocato dopo lo iodio chiudendo così il II grande periodo e ciò sarebbe incompatibile col principio fondamentale della classificazione. Brauner, partendo dal concetto che il numero 128 dovesse essere inesatto, perchè si trova in contradizione colla legge periodica, ha voluto controllare le determina-

[1] Ber. XXXI, pag. 1829.

zioni fatte a proposito del peso atomico del tellurio e dopo lunghe ed elaborate esperienze anche lui è arrivato agli stessi risultati ai quali erano pervenuti tutti gli altri sperimentatari che cioè il peso atomico varia fra dei limiti molto larghi fra 125-129. Da ciò egli conclude trovarsi in presenza d'un corpo composto, costituito da due elementi con peso atomico molto diverso. Ma nè lui nè altri sono ancora riusciti a separare i due componenti e a farci conoscere le proprietà distintive del tellurio α e del tellurio β. Pur non volendo a questo fatto attribuire una eccezionale gravità, è tuttavia tale, che doveva per lo meno, far restare sulla sospensiva gli scienziati; mentre invece, come osserva ancora il Wyrouboff, non ha per nulla impedito a Brauner di considerare il numero 125 come rappresentante del tellurio vero, nè a Mendelejeff d'accettarlo nella sua tavola senza che da alcuno sia stato confermato. Pure inesatti sono i pesi atomici attribuiti al lantanio 138 al cerio 140 e al didimio 142, poichè la maggior parte delle determinazioni fatte recentemente sul peso atomico del lantanio hanno portato ad un numero prossimo a 138,5 anzi Brauner [1] e Paulicêh avrebbero trovato un numero anche più alto e cioè 139, deducendolo dalla trasformazione dell'ossido in solfato. Per il cerio poi il peso atomico 140, accettato da Mendelejeff, è stato ottenuto da Brauner soltanto, per mezzo della calcinazione del solfato, processo assolutamente difettoso; mentre invece Marignac, Bunsen, Iegel, Rammelsberg e Wolf hanno trovato 138. Date queste cifre, il lantanio, anzichè esser collocato nel sistema periodico prima del cerio, deve venire dopo di questo.

In quanto poi al didimio esso è stato fin dal 1886 sdoppiato da Auer in praseodidimio ed in neodidimio e a questi assegnati i relativi pesi atomici 141 e 147,6. Questi valori sono stati ultimamente verificati da Brauner il quale ha con quattro metodi dedotto il peso atomico del praseodidimio ottenendo una media di 140,94 e per il neodidimio 143,8.

Egli s'è pure occupato di stabilire la valenza tanto del praseodidimio che del neodidimio ed ha concluso, specialmente per il fatto che entrambi son capaci di dare un ossido corrispondente al tipo R^2O^5 ed un acetato appartenente allo stesso tipo

[1] Central. Blatt. 1901, n. 19, p. 1035-37.

$$[C_2H_3O]^2 = \overset{III}{R} - O - O - \overset{III-OH}{OR} - [C_2H_3O]$$

per la trivalenza, confermata pure dalle ricerche di Bodmann [1] che avrebbe trovato che il nitrato di neodidimio ed il nitrato di bismuto danno un miscuglio cristallino. Il Mulhmann [2] in società con Baur ha cercato di determinare la valenza del lantanio coll'aiuto dei metodi fisico-chimici; essi hanno concluso per la trivalenza del lantanio e degli altri metalli rari, quantunque i risultati ottenuti fossero a questa deduzione contrari, e ciò perchè hanno riconosciuto che le conducibilità offerte dai sali degli elementi in parola, non davano un valore apprezzabile e si sono quindi unicamente attenuti alle ricerche intorno al solfato di lantanio. Il Muthmann ha ancora determinato col metodo ebulliscopico il peso molecolare del cloruro di cerio anidro preparato dal carbonato ed ha trovato dei valori corrispondenti alla formula $CeCl^3$. Quindi si deve ritenere come provata la trivalenza del cerio e così quella del lantanio, praseodidimio e neodidimio. Se noi portiamo di questi due ultimi elementi, sia gli ossidi superiori del tipo R^2O^5, sia gli inferiori R^2O^4 sulle ordinate, ne resulta una retta orizzontale, che interrompe la simmetria della curva di Mendelejeff, il quale per queste ragioni, senza che vi sia alcun dato sperimentale in suo favore, ritiene che i due nuovi metalli non sieno corpi semplici.

Dei resultati non concordanti colla legge periodica hanno dato pure le ricerche fatte da noi sulla solubilità, punto di fusione, acqua di cristallizzazione, sistema cristallino dei succinati, benzoati, cinnammati e salicilati di elementi appartenenti al II gruppo cioè: magnesio, calcio, stronzio, bario e mercurio.

Per la preparazione di questi sali siamo partiti per alcuni dal sale sodico corrispondente mentre in alcuni casi è riuscito più vantaggiosa (per la purezza del prodotto) l'azione diretta dell'acido sopra gli ossidi o gli idrati. La purificazione s'è effettuata mediante numerose e ripetute cristallizzazioni e lavaggi con etere per togliere le ultime tracce di acido libero che vi potevano essere poscia fatti essiccare in un ambiente asciutto. Oltre l'acqua di

(1) Loc. cit.

(2) Ber. XXXI, p. 1829.

cristallizzazione, di ciascun sale è stato pure determinato il metallo per accertare esattamente la formula chimica. La solubilità è stata determinata tanto alla temperatura di 15° quanto a quella di 100° servendoci dell'apparecchio di V. Meyer.

Non abbiamo potuto, ad eccezione di qualche raro caso stabilire d'ogni sale il sistema cristallino e la forma, data la piccolezza dei cristalli e l'impossibilità d'ottenerli d'una grandezza tale da poterne misurare gli angoli. Le relazioni esistenti fra i diversi sali e le proprietà caratteristiche di ognuno sono state poste nei seguenti prospetti:

Tav. I. **Succinati di magnesio, calcio, stronzio, bario e mercurio.**

Sali	Preparazione	Formula	Acido cristal.	Solubilità a 15°	Solubilità a 100°	Sist. cristall.	Analisi calcolato	Analisi trovato
Magnesio	Acido succinico ed ossido di magnesio sino a neutralizzazione del liquido: cristallizza per lento raffreddamento.	$C^4H^4O^4Mg$	$5.H^2O$	24,3451 %	66,3593 %	—	17,14 % Mg	17,4 %
Calcio	Quantità corrispondenti di succinato sodico e cloruro calcico. Lavaggio fino a perdita di cloruri.	$C^4H^4O^4Ca$	2. „ „	1,2707 „	0,6615 „	—	25,64 % Ca	26,00 „
Stronzio	Quantità corrispondenti di succinato sodico e cloruro di stronzio. Lavaggio fino a perdita di cloruri.	$C^4H^4O^4Sr$	—	0,4392 „	0,2145 „	Sist. monom. cubo associato allo ottaedro.	42,85 % Sr	42,30 „
Bario	Acido succinico e idrato di bario fino a neutralizzazione del liquido.	$C^4H^4O^4Ba$	—	0,4009 „	0,2060 „	—	54,15 % Ba	53,96 „
Mercurio	Acido succinico e acetato di mercurio oppure ac. succinico e ossido giallo di mercurio. . . .	$C^4H^5O^4Hg$?	—	0, —	?	amorfo	—	—

TAV. II. **Benzoati di magnesio, calcio, stronzio, bario e mercurio.**

Sali	Preparazione	Formula e analisi	Acqua cristalliz.	Solubilità a 15°	Solubilità a 100°	Sist. crist.
Magnesio	Carbonato di Mg + acido benzoico.	$C^6H^5COO \diagdown Mg \diagup C^6H^5—COO$ Calcolato Mg % . 9,00 Trovato „ . 9,86	$4,H^2O$	5,8 %	16,4 %	—
Calcio	Quantità corrispondenti di ossido di calcio e di benzoato di sodio.	$(C^6H^5COO)^2Ca$ Calcolato Ca % . 14,17 Trovato „ . 13,5	—	8,6 „	10,2 „	—
Stronzio	Quantità corrispondenti di benzoato di sodio e cloruro di stronzio. Lavaggio fino a perdita di cloruri.	$(C^6H^5COO)^2Sr$ Calcolato Sr %. . 26,44 Trovato „ . 27,5	—	5,2 „	5,6 „	—
Bario	Quantità corrispondenti di benzoato di sodio e cloruro di bario. Lavaggio fino a perdita di cloruri.	$[C^6H^5COO]^2Ba$ Calcolato Mg % . 36,14 Trovato „ . 35,76	$6,H^2O$	4,3 „	10,1 „	—
Mercurio	Quantità corrispondenti di benzoato sodico e cloruro mercurico.	$[C^6H^5COO]^2Hg$?	—	1,2 „	2,5 „	amorfo

TAV. III. **Cinnamati di magnesio, calcio, stronzio, bario e mercurio.**

Sali	Preparazione	Formula e analisi	Acqua cristall.	Solubilità a 15°	Solubilità a 100°	Sistema cristallino
Magnesio	Quantità equivalenti di cinnamato sodico e solfato di magnesio. Lavaggio sino a perdita di solfati.	$[C^6H^5.CH:CHCOO]^2Mg$ Calcolato Mg % . 7,54 Trovato „ „ . 8,15	$1.H^2O$	0,847 %	1, 94 %	—
Calcio	Quantità corrispondenti di cinnamato sodico e cloruro di calcio. Lavaggio fino a perdita di cloruro.	$[C^6H^5.CH:CHCOO]^2Ca$ Calcolato Ca % . 11,9 Trovato „ „ . 12,6	$3.H^2O$	0, 21 „	1, 15 „	—
Stronzio	Quantità corrispondenti di cinnamato sodico e cloruro di stronzio. Lavaggio fino a perdita di cloruri.	$[C^6H^5.CH:CHCOO]^2Sr$ Calcolato Sr % . 22,83 Trovato „ „ . 22,98	$2.H^2O$	1, 18 „	3, 11 „	—
Bario	Quantità corrispondenti di cinnamato sodico e cloruro di bario. Lavaggio fino a perdita di cloruri.	$[C^6H^5.CH:CHCOO]^2Ba$ Calcolato Ba % . 31,78 Trovato „ „ . 30,91	$2.H^2O$	0,726 „	2, 27 „	—
Mercurio	Quantità corrispondente di acinnamico e cloruro mercurico.	$[C^6H^5.CH:CHCOO]^2Hg$?	—	—	0,527 „	—

TAV. IV. **Salicilati di magnesio, calcio, stronzio e bario.**

Sali	Preparazione	Formula e analisi	Acqua cristalliz.	Solubilità a 15°	Solubilità a 100°	Sistema cristallino
Magnesio	Acido salicilico + ossido di magnesio a caldo. Cristallizza per lento raffreddamento.	$[C^6H^4(OH)COO]^2Mg$ Calcolato Mg % . 8,05 Trovato „ „ . 7,46	4. H^2O	20,40 %	79,68 %	—
Calcio	Quantità corrispondente di salicilato sodico e cloruro di calcio. Lavaggio sino a perdita di cloruri.	$[C^6H^4(OH)COO]^2Ca$ Calcolato Ca % . 12,73 Trovato „ „ . 11,98	3. H^2O	2,29 „	35,75 „	Monometrico, forma ottaedrica.
Stronzio	Acido salicilico e carbonato di stronzio fino a reazione neutra	$[C^6H^4(OH)COO]^2Sr$ Calcolato Sr % . 24,09 Trovato „ „ . 25,16	2. H^2O	3,04 „	20,44 „	—
Bario	Acido salicilico e idrato di bario fino a neutralizzazione del liquido.	$[C^6H^4(OH)COO]^2Ba$ Calcolato Ba % . 44,05 Trovato „ „ . 43,98	1. H^2O	26,85 „	54,08 „	aghetti.

Osservando queste tavole resulta chiaramente che tanto i benzoati, quanto i cinnamati e i salicilati di magnesio, calcio, stronzio, bario e mercurio, non mostrano proprietà varianti secondo qualche legge o periodicità. Essi si comportano, per le loro proprietà indipendentemente gli uni dagli altri senza rilevare nessun comportamento che sia una funzione dei relativi pesi atomici. Le relazioni esistenti fra i sali dell'acido succinico debbono essere considerate come fortuite, poichè se fossero regolate da una legge qualsiasi, questa avrebbe dovuto trovare nelle proprietà dei sali degli acidi cinnammico, benzoico, salicilico, maggiore espressione e la propria conferma.

Pisa. Istituto di Chimica farmaceutica. R. Università. 1° Agosto 1901.

Sulla ricerca e determinazione clinica del glucosio nelle urine coll'acido ortonitrofenilpropiolico;

nota di GUGLIELMO RUINI.

(*Giunta il 31 luglio 1901*).

Nella tesi di laurea per la libera docenza " Studi anatomici e sperimentali sulla fisio-patologia della glandola pituitaria ", di uno tra i più distinti giovani italiani, il Dott. Arnoldo Caselli, rapito l'ottobre dello scorso anno, poco dopo l'esito brillantissimo di uno splendido esame, all'affetto degli amici ed alla scienza, in una mia nota, a pag. 114, è fatto cenno alla reazione di Baeyer per la sintesi dell'indigotina, riducendo l'acido ortonitrofenilpropiodico, bollito con un alcali in presenza di una sostanza riduttrice, come il glucosio; reazione applicata in seguito da G. Hoppe-Seyler alle urine.

Avendo io continuato alcune ricerche in proposito, e nello stesso tempo cercando di rendere più comune una reazione poco in uso, ma che può prestare utili servigi nelle Cliniche, come pure a rettifica di inesattezze incorse nella stampa della nota suddetta, riferisco ora in dettaglio le presenti osservazioni.

Tale reazione, modificata come andrò accennando, insieme alle

altre già note, mi serve con vantaggio da circa due anni, nel gabinetto chimico di questo Istituto, per la ricerca del glucosio nelle urine, e, da non molto, anche per la sua determinazione quantitativa, clinicamente abbastanza esatta.

Nella *Revue des sciences médicales*, diretta da G. Hayem, Tomo 41°, pag. 36, 1893, trovasi così descritta la reazione in discorso:

" . . . . . Son réactif est une solution 0,5 % d'acide o-nitrophénylpropiolique dans la soude 10 %. On fait boullir 5 centimètres cubes de ce réactif avec 10 gouttes de l'urine à examiner: si la liqueur se colore en bleu foncé, c'est que l'urine renferme au moins 0,5 % de glucose, ou une quantité de substances réductrices équivalant à ce poids de glucose. Les avantages de cette méthode sont les suivants: 1° le réactif se conserve indéfiniment sans altération; 2° la recherche peut être effectuée sur quelques gouttes d'urine; 3° la présence de l'albumine est sans influence sur la réaction. „

Ora, usando le 10 gocce prescritte, il colore bleu caratteristico, preceduto però in genere da un bel verde, si ha certamente, ma quando l'urina contiene molto più del 0,5 % di glucosio, e non è così quando ne contenga meno, ovvero ne sia ricchissima; e per conseguenza, quando se ne varia il numero delle gocce.

Poco glucosio non dà che un verde più o meno intenso; maggior dose dà il bleu, che si può formare anche durante il raffreddamento; quantità eccessive darebbero color rosso vivo.

Per ottenere la reazione, in generale bisogna far bollire la prova per oltre mezzo minuto, regolandosi anche dai cambiamenti di colore, che va assumendo il liquido. All'ebollizione, per lo più, da giallo pallido comincia a farsi più intenso fino al giallo-rosso, per isbiadire più o meno lentamente al giallo e passare in fine al verde giallastro, o al verde puro, od anche al bleu, a seconda che l'urina conteneva meno o più zucchero. In ogni modo, il tono verde indica già la presenza del glucosio.

Per caratterizzare meglio la reazione, io mi servo del cloroformio, quale buon solvente dell'indigotina. Aggiunto in piccola quantità al liquido verde appena freddo, e agitato vivamente il miscuglio, questo in breve separasi elegantemente colorito dal viola pallido al violetto intenso, mentre il liquido soprastante si fa giallastro, o qualche volta resta un po' verde, per un eccesso d'indigotina non sciolta dal cloroformio.

Qui è importante avvertire, che l'aggiunta di questo veicolo deve esser fatta appena la prova è raffreddata, avendo notato che l'ossigeno dell'aria distrugge facilmente l'indaco; sicchè, scuotendo alquanto la provetta, o abbandonandola a sè per del tempo, a poco a poco il color verde scompare passando al giallastro, senza che il cloroformio venga più colorito.

In assenza di glucosio, od anche in presenza di quantità inferiori ai 2 mgrm., il colore del liquido bollito è rosso-giallastro ed il cloroformio non si colora.

Certe urine, previamente defecate con acetato neutro di piombo in polvere, anche in eccesso, dànno reazione più netta, lasciando sopratutto separare meglio il cloroformio. Questo trattamento è poi indispensabile nei rari casi in cui vi sia presenza di acido solfidrico o solfuri, potendo questi composti falsare la reazione.

L'albumina, l'emialbuminosi, il peptone, l'acido urico, l'acido ippurico, i pigmenti, i vari sali, (compresi gl'iposolfiti contenuti nell'urina del cane), ecc. non agiscono sul reattivo.

Vi sono però alcune sostanze non ben determinate (fra queste probabilmente la creatinina e l'acido glicuronico), che dànno la reazione dell'indaco, ma solo quando si opera con oltre 30 goccie di urina. Possono trovarsi in urine tanto normali, quanto patologiche, non sembrano che in piccolissima parte precipitate dall'acetato neutro di piombo, ma lo sono totalmente dai sali di mercurio.

In tali ricerche, oltre questi due reattivi, mi ha servito di confronto la prova col lievito di birra puro, il quale, privo di zucchero fermentescibile, non reagisce sull'acido ortonitrofenilpropiolico. Stabilendo la reazione (preferibilmente coi liquidi in antecedenza defecati coll'acetato di piombo), e prima, e dopo la fermentazione, si son potute distinguere le tracce di glucosio dalle altre sostanze riduttrici, e, qualche volta, confermarne la simultanea presenza, anche in urine normali.

Non è da pensare che l'indigogeno (indossilsolfato potassico) possa aver parte in questa reazione, poichè, tale cromogeno normale, non è menomamente alterato dagli alcali, anche per prolungata ebollizione; ma è invece decomposto dagli acidi minerali, non che da speciali fermenti.

In una serie di esperienze, ora sopra urine glicosuriche, in cui

veuiva dosato lo zucchero col reattivo Febeling di confronto alla fermentazione, ed ora sopra soluzioni a titolo vario di glucosio purissimo in urina normale priva di sostanze riducenti, avendo determinato il minimo numero di gocce di urina strettamente necessario ad ottenere la colorazione viola più o meno pallida del cloroformio, ho potuto stabilire un processo rapido, clinicamente pratico ed abbastanza preciso, di dosaggio del glucosio, sopratutto utile per seguire l'andamento di un diabete.

Ecco la tavola ottenuta, usando 5 cc. di reattivo, 1 cc. di cloroformio ed un contagocce, che, tenuto verticale, misurava 20 gocce per centimetro cubico d'acqua. Il reattivo (preparato con acido ortonitrofenilpropiolico gr. 0,50 in 100 di soda all'8 $^0/_0$, formola che ultimamente, come si vedrà, avrei ancora modificato), dopo aggiunta l'urina, era fatto bollire da $^1/_2$ a 1 minuto, appena divenuto freddo, veniva agitato col cloroformio.

Grammi di glucosio per 100 cc. di orina	Reazione limite (Minimo nnmero di gocce di nrina necessario per colorire il cloroformio).	Colore del cloroformio
0,20	18-19	viola pallido
0,30	14-15	»
0,40	10-11	»
0,50	9	»
0,60	8	»
0,70	7	»
0,80	6	»
0,90	5	»
1,00-1,10	5	viola intenso
1,20-,160	4	dal viola pallido al violetto
1,70-2,30	3	
2,40-4,90	2	
5,00	1	viola pallido

È inutile insistere, che le cifre della reazione limite, desunte da una media di varie esperienze, non hanno la pretesa di un'esattezza assoluta; tanto più che il medesimo contagocce, anche tenuto sempre verticale, può dare minime variazioni nella grossezza della

goccia, relative alla diversa densità dell'urina, ai piccoli movimenti della mano e forse anche alla temperatura.

Da questo prospetto però si vede, che, per le urine poco diabetiche, si può arrivare ad una determinazione abbastanza precisa; ma che la precisione diminuisce rapidamente coli' aumentare del tenore in glucosio. Per ovviare a ciò, è necessario, quando la reazione avviene già con quattro gocce, allungare l' urina con ugual volume d'acqua, ed aumentare quest' ultima mano a mano che la reazione limite si abbassa, tenendone poi conto, col moltiplicare la percentuale ottenuta pel numero dei volumi mescolati insieme.

Aiuta molto, per regolarsi circa la quantità d'acqua da aggiungere, osservare l'intensità della reazione, che, dopo un po' di pratica, è facile desumere dal colore del liquido durante e dopo la bollitura, e sopratutto da quello del cloroformio. Sicchè, avendo, per esempio, questo veicolo colorito in viola pallido con due gocce, sarebbe inutile proseguire coll'aggiunta d'acqua, poichè l'urina non potrebbe contenere che il 2,40 $^0/_0$, o poco più, di glucosio; mentre il 3 $^0/_0$ darebbe un viola spiccato ed il 4 $^0/_0$ un rosso violetto.

Adottando questo metodo, è sempre bene constatare prima la presenza dello zucchero col reattivo Nylànder, dalla cui intensità e prontezza di reazioue, unitamente al peso specifico dell'urina, si può avere una norma approssimativa circa il numero di gocce da impiegarsi nel primo assaggio; dal quale poi si prende regola per diminuirle od aumentarle, od anche per allungare l'urina con noti volumi di acqua. Dopo un po' d'esercizio, con 3, 4 o al più 5 prove, si arriva facilmente a trovare il numero limite, e quindi ad una determinazione clinica del glucosio, in poco più di 10 minuti.

Nella tavola non è tenuto conto delle percentuali inferiori al 0,20 $^0/_0$, per evitare la causa d'errore, che può essere data dalle diverse sostanze riduttrici, precipitabili del resto coi sali di mercurio. In tal caso, serve benissimo lo stesso reattivo Nyländer, il quale col 0,05 $^0/_0$ di glucosio dà un precipitato cenere alquanto scuro; col 0,10 $^0/_0$ cenere nerastro e col 0,20 $^0/_0$ nero, avvenendo sempre la reazione durante il raffreddamento.

Riguardo al reattivo, è da notare che si altera con facilità, specialmente nella stagione calda, passando dal giallo pallido, più o meno presto, al rosso. Perciò, tenendo la soluzione di soda pronta, è meglio prepararlo poco alla volta. Del resto si potrebbe ritar-

dare questo inconveniente, forse dovuto ad una speciale riduzione, agitandolo all'aria, facendovi gorgogliare ossigeno e, meglio ancora, aggiungendovi qualche goccia d'acqua ossigenata, la quale in piccola quantità, non ha influenza alcuna sulla reazione.

Migliori risultati si sono avuti ultimamente, diminuendo ancora la soda dall'8 al 6 %, e l'acido dal 0,50 al 0,40 ed anche al 0,30 %. Quindi un reattivo, preparato con acido ortonitrofenilpropiolico gr. 0,30 sciolti in 100 di soda al 6 % perfettamente raffreddata, è quasi inalterabile. In tal caso, durante la bollitura eoa urina glicosurica, il color giallo pallido passa, invece che al giallo rosso, al giallo verdastro, indi sbiadisce al giallo, per finire sempre al verde puro più o meno intenso, od al bleu in presenza di molto zucchero.

Con tale modificazione, si è potuto osservare, che, anche per lo scuotimento col cloroformio, probabilmente tracce di indaco possono venire distrutte; poichè, in qualche raro caso, il liquido di color verde chiaro, dopo questo trattamento, si scoloriva, prendendo la solita tinta giallastra, mentre il cloroformio, benchè adoperato in piccola quantità, non accennava a colorazione alcuna. Qui devo notare che la diminuzione dell'acido a 0,30 % aumenta leggermente la sensibilità del reattivo; quindi, adottando questa modificazione, i numeri della reazione limite, sopratutto i più alti, verrebbero alquanto modificati. Del resto, con un po' di pazienza e tempo, chiunque può prepararsi una tavola propria, adoperando anche un contagocce qualsiasi, purchè mantenga sempre il medesimo.

Ho poi intrapreso qualche ricerca sopra urine, in seguito all'ingestione di varie sostanze medicamentose; ma, dalle non molte osservazioni finora fatte, non risulta che abbiano influenza in questa reazione.

L'acido ortonitrofenilpropiolico è per sè un corpo facilmente alterabile, tanto che non si può mai avere in cristalli incolori, come dovrebbe trovarsi, secondo i caratteri descritti dal Richter; ma è sempre più o meno colorato in giallognolo. Ciò devesi ad una certa instabilità molecolare, inerente, in genere, a tutti i composti, come questo, a carbonio con legame triplo.

$$C^6H^4\begin{cases} C:C.COOH \\ AzO^2 \end{cases}$$

Esso è un derivato dell'acido propiolico — CH : C . COOH —, che è il primo termine della serie grassa non satura — $C^nH^{2n-4}O^2$ — e non si conosce libero; da non confondersi con l'acido propionico o propiolico — $CH^3.CH^2.COOH$ — terzo termine della serie grassa satura — $C^nH^{2n}O^2$ —.

L'acido fenilpropiolico, da cui, per sostituzione di AzO^2 a H in posizione orto, si ha il composto in discorso, appartiene al gruppo degli acidi cinnamici, i cui termini in relazione sono: l'acido idrocinnamico o betafenilpropionico (isomero all'idroatropico o alfafenilpropionico)

$$C^6H^4\begin{cases} CH^2.CH^2.COOH \\ H \end{cases}$$

e l'acido cinnamico o feniiacrilico (isomero all'atropico).

$$C^6H^4\begin{cases} CH:CH.COOH \\ H \end{cases}$$

Acido (deidrocinnamico) fenilpropiolico

$$C^6H^4\begin{cases} C:C.COOH \\ H \end{cases}$$

La formazione dell'indigotina viene compendiata nella seguente formola:

$$C^6H^4\begin{cases} C:C.COOH \\ AzO^2 \end{cases} + H^2 = CO^2 + H^2O + C^6H^4\begin{cases} C=O \\ \diagdown \\ CH \\ \| \\ Az \end{cases}$$

Istituto Psichiatrico di Reggio Emilia. — Gabinetto Chimico.

Sulla determinazione di quantità molto piccole di glucosio nell' urina e nei liquidi organici in generale;

del Dott. ENRICO REALE.

La determinazione quantitativa degli zuccheri riducenti, ed in iepecie del glucosio, nell'urina e nei liquidi organici in genere, si pratica, com' è noto, sottoponendoli all' ebollizione in presenza di soluzione alcalina di solfato rameico, e calcolando, per via volametrica o ponderale, la quantità del protossido di rame formatosi.

In quanto al metodo ponderale, che dà in generale dei risultati più precisi, il glucosio vien calcolato dalla quantità dell'ossidalo che si separa, o per pesata diretta dell'ossidulo stesso o riducendo l' ossidulo per calcinazione in corrente d' H in rame metallico. L'Allihn consigliò quest' ultimo metodo, e, tenendo conto dell' influenza che la concentrazione della soluzione zuccherina esercita sul potere riducente dello zucchero sui sali rameici, ha empiricamente stabilito una tabella, dalla quale si rileva la quantità di zucchero che effettivamente corrisponde a quella del rame trovato.

Ma non sempre nelle urine la riduzione degli ossidi metallici, quello di rame incluso, avviene in tali condizioni da permetterne, coi processi finora in uso, la determinazione. Quando infatti si tratta di quantità piccolissime di zucchero, lo scarso protossido di rame si separa molto difficilmente, rimanendo per la maggior parte in uno stato di estrema divisione, da rasentare la soluzione, o separandosi sotto forma di un precipitato tenuissimo giallo o giallo-verdognolo, che è abitualmente ritenuto per idrato rameoso. In questo caso passa attraverso il filtro di carta, nonchè attraverso il filtro di amianto, rendendo impossibile il raccoglierlo e rendendo impossibile anche la determinazione volumetrica secondo il metodo di Fehling, perchè mancano le condizioni essenziali dello scoloramento e della trasparenza del liquido bollito. Questo, in effetti, talvolta all'inizio dell' operazione, talvolta poco dopo, diventa di botto intensamente torbido e di colorito giallo o giallo-verdastro.

Le urine degli artritici sopratutto presentano assai spesso questo fenomeno, constatato da una serie di sperimentatori, che concordemente dichiarano inattuabili in tali casi le determinazioni

quantitative. Così il Salkowski [1] afferma per le urine povere in zucchero, nelle quali l'ossidulo si mantiene in soluzione. Così il Neumeister [2], che osserva che l'idrato nel quale può trasformarsi il sale rameico si presenta *estremamente diviso in modo da attraversare qualunque filtro*, e così altri.

Le condizioni che determinano sia la estrema divisione dell'ossidulo, sia la formazione di idrato nell'urina sono tutt'altro che bene accertate. Nelle soluzioni acquose di glucosio poco alcaline si separa facilmente idrato rameoso, ma nelle urine lo si ha malgrado si alcalinizzi fortemente. Si tende ora a spiegare il fenomeno per la presenza di determinate sostanze che disturberebbero la normale riduzione collo zucchero degli ossidi metallici, favorendo la formazione di idrato.

Molto si è insistito sul potere riducente di sostanze estranee ai carbo-idrati, come i corpi allossurici, la creatinina e le sostanze estrattive in genere, ma a parer mio bisognerebbe piuttosto indagare quali sostanze disturbano nell'urina l'azione riducente di piccole quantità di glucosio. Certo è che nelle mie esperienze [3] ho potuto constatare che in urine depurate con acetato neutro di piombo ed indi precipitate con ammoniaca, quest'ultimo precipitato disciolto dava reazioni di zucchero assai più nette ed intense che non l'urina primitiva; mentre di rado mi è capitato di constatare il fatto inverso, cioè la minore intensità o la scomparsa delle proprietà riducenti in questa soluzione del precipitato ammoniacale. Non solo, ma anche in soluzioni acquose di piccole quantità di glucosio, nelle quali per addizione del liquido di Fehling si determina una netta separazione di ossidulo, con scoloramento della soluzione, basta la presenza di un pò di urina, sopratutto se densa, perchè il liquido si intorbidi, con formazione di idrato rameoso e di ossidulo in istato di estrema divisione.

Due o tre volte mi è capitato, eseguendo la prova di Fehling

(1) Practicum der physiologischen und path. Chemie, Berlin 1900, S. 261.

(2) Lebrbuch der physilogischen Chemie, Jena 1897, S. 748.

(3) Ricerca delle piccole quantità di zuccheri nell'urina, etc. (*Riforma medica*, numero 289, 1900).

— Sulla determinazione quantitativa dei carbo-idrati dell'urina. (*Nuova rivista clinico-terapeutica*, n. 5, 1901).

o di Trommer sulle urine, di avere una intensa colorazione bruna, che parrebbe dovuta alla trasformazione dell'ossidulo in ossido, e, secondo l'Eury ([1]), sarebbe da addebitarsi alla creatinina.

Il Neumayer ([2]) crede essere dovuta esclusivamente alla creatinina la formazione di ossidulo idrato nell'atto della riduzione, avendo egli constatato, che, precipitandolo dall'urina con cloruro mercurico, l'ossidulo anidro è solo a formarsi.

Ma a dir vero il cloruro mercurico elimina anche altre sostanze, e, d'altro canto, il fatto da me sopra ricordato, delle reazioni riducenti sui sali metallici ordinariamente più nette nel soluto del precipitato ammoniacale di piombo, fa supporre che altri corpi disturbatori vi siano oltre la creatinina, la quale non è precipitata dai sali di piombo.

Più recentemente il dott. Cipollina ([3]), nel laboratorio di Salkowski, pur confermando l'azione della creatinina (anche in dosi straordinariamente piccole, come in soluzioni di 1 : 20000), ha dimostrato che altre sostanze dividono con quest'ultima la proprietà di disturbare molto fortemente la reazione di Trommer. Eseguendo questa reazione in una soluzione di glucosio all'1 $^0/_0$ contenente l'1 $^0/_{00}$ di carbonato di guanidina, l'ossidulo di rame si mantiene in soluzione, mentrecchè, se il carbonato di guanidina è nella proporzione dell'1 su 2000, la soluzione si fa gialla, per precipitazione d'idrato rameoso. In modo analogo agirebbero altre sostanze.

Questo studio merita di essere alacremente proseguito, anche per togliere ogni dubbio sulla natura del precipitato giallo che si forma nelle urine, universalmente ritenuto per idrato rameoso. Per ora ho creduto di esporre assai succintamente le nozioni principali che fin oggi abbiamo sull'argomento.

Scopo delle presenti ricerche è stato quello di trovare un metodo che permettesse di determinare la quantità di sale rameico ridotto anche nei casi nei quali l'ossidulo e l'idrato rameoso estremamente divisi non rendono possibile il raccoglierli coi mezzi ordinarii.

([1]) Journal de Pharmacie, 1900.

([2]) Deut. Archiv für klinische Medizin, Bd. XLVII, S. 195.

([3]) Deutsche med. Wochenschr., n. 27, Luglio 1901.

Ho reso a tal' uopo il filtro impermeabile, precipitando con un acido in sito sul filtro del solfuro ammonico, e ottenendo così uno strato di zolfo estremamente diviso sulle pareti e nei pori della carta.

Un filtro (preferibilmente della Ditta Dreverhoff di Dresda, " *Aschenfreies Baryt-filtrir-papier* ") posto in un imbutino senza coda, e questa otturata con tappino di sughero, veniva riempito con una soluzione di solfuro ammonico fino a covrire i margini di esso. Dell'acido solforico diluito (1 : 2) si versa cautamente nel solfuro fino a cessazione dell' effervescenza e si lascia in riposo 5 minuti. Tolto il tappino si fa filtrare il liquido, che lascia le pareti della carta uniformemente ricoverte di un sottile strato di zolfo. Si lava il filtro fino a che non si ha più l'annerimento della carta di piombo, e si lava con precauzione versando l' acqua con un bicchiere e una bacchettina che peschi in fondo all'imbuto, in modo da evitare i forti getti di acqua.

Si ha così un filtro perfettamente impermeabile all' ossidulo e all'idrato rameoso. Infatti, versando su di essi dei liquidi alcalini che li contenevano, questi filtravano limpidi, se non immediatamente, sempre dopo i primi c. c. di liquido passato, che si curava di rifiltrare.

Sia il precipitato giallo-verdognolo, sia il colore rossiccio nei pochi casi di estrema divisione dell' ossidulo anidro, scompaiono del tutto nelle acque filtrate, che si presentano di un bell'azzurro limpido.

Lavato il precipitato raccolto, fino a cessazione della reazione dei solfati e del rame, il filtro seccato a stufa e liberato dal precipitato, che si cura di far ricadere in un crogiuolo di porcellana di peso noto, si calcina su filo di platino anche pesato e si mette quest'ultimo colle ceneri assieme al resto del precipitato, riscaldando al rosso il crogiuolo con lampada a mantice per un $^1/_4$ d'ora in corrente d' H (1).

Ripesato il crogiuolo si ha la quantità di protosolfuro, e, per ottenere la quantità di rame metallico, si moltiplica la cifra ottenuta per 0,7987 (100 p. di Cu_2S contengono 79,87 p. di Cu): riferendosi alla tabella di Allihu si ha la corrispondente quantità di glucosio (2).

(1) Fresenius, Analisi quantitativa, ultima edizione francese, 1900, p. 281.

(2) Ib. p. 1085.

Prima di procedere ad analisi di soluzioni artificiali di glucosio o di urina, ho creduto opportuno controllare se il liquido di Fehling bollito, versato su questo filtro a zolfo nelle stesse condizioni di temperatura, di diluzione e di tempo più appresso indicate, vi lasciasse solfuro di rame, che in tal caso sarebbe potuto derivare dall'azione dell' alcali sullo zolfo e poscia del solfuro alcalino sul sale di rame.

Da questi diversi filtri calcinati in corrente d'H si ebbero i seguenti residui:

I.	Residuo gr.	0,0020	(filtro Drev. ceneri 0,0019)
II.	„ „	0,0021	(filtro Drev. *senza ceneri*, ceneri 0,0006)
III.	„ „	0,0015	(idem idem idem)
IV.	„ „	0,0010	(idem · idem idem)
V.	„ „	0,0023	(filtro Schleicher et Schüll ceneri 0,00048)
VI.	„ „	0,0018	(idem idem)

Le quantità di rame corrispondenti al solfuro rimasto sul filtro sono tanto piccole da non essere nei limiti di quelle calcolate nella tabella sopra ricordata dell' Allihn. Esse potrebbero in parte essere dovute alla formazione di piccolissime quantità di ossidulo, che, com' è noto, non di rado si separano nel liquido di Fehling sottoposto all'ebollizione, massime quando il reattivo non è stato preparato nell'atto di servirsene.

Determinazioni di rame e di glucosio.

Ho fatto le determinazioni sia partendo da quantità pesate di solfato di rame, che disciolte venivano poi ridotte da glucosio in eccesso in presenza di alcali e sale di Seignette, sia su soluzioni titolate di glucosio ovvero su urine patologiche, che venivano convenientemente addizionate con la soluzione di Fehling.

Quando si è trattato di soluzioni acquose di glucosio, che d'ordinario lasciano separare nettamente l'ossidulo, ho provocato la formazione dell' idrato aggiungendo piccole quantità di urina normale, ma molto densa (10-20 c. c.).

In generale poi si è proceduto nel modo seguente:

30 c. c. di liquido di Fehling si allungano con 70 di acqua.

Si bolle in capsula di porcellana, dopo di che si aggiungono pochi c. c. della soluzione glucosica o dell'urina (10-50, a seconda il

contenuto di zucchero), e si seguita a riscaldare dolcemente per altri 5 minuti. Bisogna che il liquido resti azzurro.

Allora si aspetta che diventi tiepido e si filtra.

Se l' ossidulo ed il suo idrato sono stati in forte quantità, seguendo il precetto di Salkowski, subito dopo cessata l'ebollizione, ho diluito il liquido con acqua bollente (60-120 c. c.).

Ho cercato di fare, nel maggior numero dei casi, determinazioni parallele col filtro semplice (α) e col *filtro a zolfo* (β), pesando il sal di rame raccolto nel primo modo allo stato di rame metallico o allo stato di protosolfuro.

La filtrazione attraverso il filtro a zolfo dura in media un due ore ed altrettanto il lavaggio. Col filtro semplice la filtrazione è rapida, ma il liquido passa sempre torbido.

Ed ecco ora i risultati ottenuti.

A. *Determinazioni di rame*
(*trasformazione in solo ossidulo anidro, raccolto su filtro* β).

I. Da gr. 1,0456 di $CuSO^4$ si hanno gr. 0,3300 di Cu_2S=0,2635 Cu.
II. Da gr. 0,5228 gr. 0,1660 Cu_2S = 0,1325 Cu.
III. Da gr. 0,5228 gr. 0,1641 Cu_2S = 0,1310 Cu.
IV. Da gr. 0,2100 gr, 0,0679 Cu_2S = 0,0533 Cu.
V. Da gr. 0,0496 gr. 0,0158 Cu_2S = 0,0126 Cu.

Cioè Cu $^0/_0$.

I	II	III	IV	V
25,20	25,35	25,08	25,30	25,44

La teoria per $CuSO_4 + 5H_2O$ = 25,30.

Dall'accordarsi dei dati analitici con la teoria si deduce che il filtro a zolfo non è causa di errore nelle determinazioni.

B. *Determinazioni di glucosio in soluzioni acquose*
(*formazione di solo ossidulo anidro*).

	Filtro	Glucosio impieg.	Cu_2S	Cu	Glucosio calcolato dal Cu secondo Alliho
I	α	Gr. 0,2000		0,3390 =	0,1781
	β	0,2000	0,4365 =	0,3486 =	0,1837

	Filtro	Glucosio impieg.	Cu_2S		Cu		Glucosio calc. dal Cu secondo Allihin
II	β	0,0500	0,1239	=	0,0989	=	0,0504
III	α	0,0400			0,0762	=	0,0388
	β	0,0400	0,0976	=	0,0779	=	0,0398

Secondo Allihn corrispondono:

A gr. 0,20 di glucosio gr. 0,378 di Cu
„ 0,05 „ 0,099 „
„ 0,04 „ 0,079 „

In questo caso si hanno determinazioni pressochè concordanti sia con i filtri semplici, sia con quelli a zolfo, perchè l'ossidulo anidro non estremamente diviso è trattenuto egualmente bene da ambedue.

C. *Determinazioni di glucosio in soluzioni acquose (formazione di ossidulo anidro e idrato).*

	Filtro	Glucosio impieg.	Cu_2S		Cu		Glucosio calc. dal Cu secondo Allihn
I	α	Gr. 0,0500	0,0411	=	0,0328	=	0,0170
	β	„	0,1200	=	0,0958	=	0,0480
II	α	0,0500	0,0400	=	0,0319	=	0,0165
	β	„	0,1122	=	0,0896	=	0,0454
III	α	0,0500	0,0410	=	0,0328	=	0,0170
	β	„	0,1194	=	0,0953	=	0,0480

Come innanzi è detto a gr. 0,05 di glucosio corrispondono, secondo Allihn, gr. 0,099 di Cu.

La perdita nei filtri semplici è dovuta al passaggio dell'idrato rameoso attraverso gli stessi.

D. *Determinazioni di glucosio in urine di artritici* [1] *(formazione di ossidulo anidro estremamente diviso e di ossidulo idrato).*

	Filtro	Quant. d'ur.	Cu,S		Cu		Gluc. s. Allhin	Gluc. ‰
I ur.	α	c. c. 20	Gr. 0,0486	=	0,0388	=	0,0200	1
	β	„ „	0,1240	=	0,0990	=	0,0504	2,52

[1] Sono urine di individui affetti da diatesi artritica (sopratutto urico-ossalica), di eie-

	Filtro	Quant. d'or.	Cu_2S	Cu	Gluc. s. Allihn	Gluc. ‰
II ur.	α	c. c. 10	Gr. 0,0299	=0,0238 =	0,0130	1,30
	β	„ „	0,0929	=0,0741 =	0,0378	3,78
III „	α	„ 50	0,0727	=0,0580 =	0,0298	0,60
	β	„ „	0,1838	=0,1468 =	0,0744	1,48
IV „	α	„ 20	0,0797	=0,0636 =	0,0323	1,61
	β	„ „	0,1532	=0,1223 =	0,0621	3,10
	β	„ „	0,1442	=0,1141 =	0,0580	2,90
	β	„ „	0,1524	=0,1217 =	0,0616	3,08

20 c. c. di quest' ultima urina si trattano nel medesimo modo, ma i prodotti di riduzione si raccolgono su filtro di amianto nel tubo di Allibn. Essendovi quantità notevole di idrato non si potette decantare le acque madri, come consiglia il Fresenius [1], ma si dovè filtrar tutto. Il liquido passa lentamente, ma l'idrato, trattenuto in certo modo in principio, finisce per essere completamente asportato dalle acque di lavaggio. Quest'ultimo per essere completo richiese oltre 24 ore. Si essicca e si riscalda in corrente d'H, trasformando in rame metallico.

Si hanno gr. 0,0645 Cu = 0,0328 gl.; donde gr. 1,64 di gl. p. l. di urina.

In conclusione per la IV urina la quantità di glucosio per mille fu:

Coi filtri a zolfo	gr. 3,02
„ „ semplici	„ 1,61
„ „ Allihn	„ 1,64

In genere in tutte le urine si ebbero coi filtri semplici valori corrispondenti alla metà di quelli avuti coi filtri a zolfo, sempre per la medesima ragione della permeabilità dell'idrato attraverso i filtri semplici. In modo simigliante a questi ultimi si comportano i filtri di amianto.

---

vato p. s., fortemente acide, aventi elevato potere riduttore, che danno risultato positivo alla prova della fenilidrazina e deviano leggermente a destra il piano della luce polarizzata.

[1] Ib., pag. 1084.

Conclusioni.

Da tutti questi risultati si rileva:

1.° Che la soluzione tiepida di Fehling non ha azione sul filtro a zolfo ed il poco solfuro che rimane sul filtro, anche se non si voglia attribuire ad ossidulo contenuto nel liquido di Fehling, è in tanta piccola quantità da non potere essere causa di errore.

2.° Che il liquido con ossidulo anidro estremamente diviso e con idrato rameoso passa attraverso i filtri semplici ed i filtri di amianto assai torbido, ciò che va pienamente d'accordo coi risultati analitici assai bassi; mentre passa limpido attraverso i filtri a zolfo.

3.° Che le determinazioni su filtro a zolfo, fatte su quantità pesate di glucosio o di rame, sono quasi teoretiche. È da dedursi perciò che anche le determinazioni delle urine a titolo ignoto debbono essere esatte.

Se poi l'azione dello zolfo sia semplicemente meccanica, impedendo il passaggio delle materie troppo divise, o se intervenga un'azione chimica sui sali rameosi, trasformandoli parzialmente in protosolfuri, non potrei dire.

Ma mi pare che in massima parte sia azione meccanica e che l'azione chimica, se si eserciti, sia soltanto minima. I filtri appena raccolti sono sempre gialli; solo dopo qualche tempo prendono un colore bruno, che si accentua col riscaldamento nella stufa.

Mi sia permesso in ultimo di esprimere i miei ringraziamenti al Direttore Prof. Oglialoro.

Istituto di Chimica Generale dell'Università di Napoli. Settembre 1901.

Azione di alcuni ossidanti sull'acetilene;

nota del D.r A. BASCHIERI.

(*Giunta il 3 agosto 1901*).

Per incarico del chiarissimo Prof. Giacomo Ciamician ho cominciato a studiare come si comporti l'acetilene quando venga sottoposto all'azione di vari ossidanti. I risultati ottenuti hanno in parte confermate osservazioni già fatte, in parte hanno fornito risultati nuovi ed impreveduti.

Ho impiegato da prima il permanganato potassico in soluzione acida ed alcalina poi l'acido cromico e principalmente l'acido nitrico.

Già nel 1868-1870 il Berthelot [1] aveva sottoposto l'acetilene ed altri idrocarburi all'ossidazione con ossigeno libero, acido cromico e permanganato potassico. Dall'ossigeno libero ed acetilene esposti alla luce per ben 6 mesi ottenne acido acetico, ed una sostanza bituminosa complessa che non identificò. Per l'azione dell'acido cromico con poca acqua ricavò principalmente acido formico, acetico, anidride carbonica. Con permanganato potassico infine ebbe acido ossalico, anidride carbonica ed acido formico.

Dalle memorie dell'autore risulta che egli operava le ossidazioni sopra relativamente piccole quantità di acetilene in presenza di un eccesso di ossidante. Per cui non era illogico supporre che i prodotti ottenuti fossero il risultato finale di un'ossidazione che avvenisse a gradi.

Sperando di fermare la reazione prima, e di potere ottenere prodotti intermedi, io ho tentata l'ossidazione dell'acetilene in condizioni sperimentali assai diverse di quelle del Berthelot, cioè operando sempre sopra quantità ragguardevoli di gas, in presenza di un difetto di ossidante.

---

[1] Berthelot. Ann. Suppl. 5 P. 95 ovvero Ann. Ch. e Phy. (4) 15 p. 843 bis 418; Ann. 150 p. 378 ovvero Comptes rendus 68 p. 334 ovvero Bulletin societé chimiqne. Febbraio 1870, p. 142.

Ann. Suppl. 8, p. 44 ovvero Comptes rendus 70 p. 256, ovvero Balletin Maggio 1870, p. 118, ovvero Berichte 1870, p. 142.

L'acetilene che servì a tutte le esperienze fu prodotto dal carburo di calcio commerciale per decomposizione con acqua. Il gas venne lavato attraverso la potassa per eliminare i gas acidi e massime l'H_2S, poi attraverso una soluzione acida di sublimato corrosivo che trattiene l'idrogeno fosforato che abbondantemente si sviluppa (Berger e Reychler [1] e Sederbaum [2]).

Il gas così purificato raccolto in gazometro di zinco venne opportunamente inviato attraverso gli apparecchi.

I. Azione del permanganato potassico in soluzione alcalina.

L'acetilene purificato fu fatto passare attraverso un pallone contenente ghiaccio e raffreddato pure esternamente, entro cui sgocciolava una soluzione di permanganato potassico, al 2 % rèsa alcalina con potassa.

L'introduzione del gas e del permanganato erano regolati in modo che l'acetilene fosse sempre in grande eccesso. La riduzione del permanganato avviene in maniera istantanea, e si formano abbondanti quantità di CO_2. Per due litri di soluzione di permanganato al 2 % impiegai circa 30 litri di gas acetilene, fatti ossidare nello spazio di 4 ore.

Terminata l'ossidazione i liquidi furono filtrati, scolorati con SO_2, saturati con CO_2, e svaporati a siccità completa nel vuoto.

Il residuo solido perfettamente secco fu estratto con alcool assoluto in apparecchio di Soxhlet fino ad esaurimento, per estrarre i sali alcalini degli acidi organici formati. L'estratto alcoolico per raffreddamento lasciò deporre cristalli aghiformi disposti a rosetta che raccolti si mostrarono assai deliquescenti.

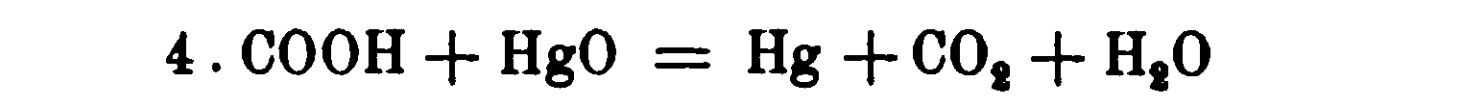
Dalla soluzione acquosa del sale, acidificata con acido solforico, estrassi coll'etere, un acido liquido volatile, di odore pungente che caratterizzai per acido formico dalle sue proprietà e reazioni.

Infatti l'acido ottenuto diede un sale d'argento riducibile spontaneamente, ed un sale mercurico riducibile a mercuroso ed a mercurio metallico per riscaldamento.

(1) Berger e Reychler. Balletin Societé chimique Serie III, 17, p. 219.
(2) Sederbaum Berichte 30, p. 3016.

Di più scaldato con acido solforico concentrato svolse abbondantemente ossido di carbonio. Una porzione dell'acido sottoposta a distillazione passò a 105-106^0 punto di ebollizione delle miscele d'acido formico e poca acqua.

In una parte dell'estratto alcoolico fu cercato l'acido acetico in vari modi. 1° Col metodo seguito dal Truchot [1] cioè ebollizione con eccesso di nitrato di argento che ossida l'acido formico, mentre resta l'acetato di argento. 2° Per ebollizione con ossido di mercurio precipitato, che ossida l'acido formico secondo l'equazione:



$$4 . COOH + HgO = Hg + CO_2 + H_2O$$

mentre l'acido acetico passa allo stato di acetato di Hg.

Nel primo caso il liquido filtrato e concentrato per raffreddamento non lasciò deporre acetato d'argento, e nel secondo il filtrato non conteneva che minime traccio di mercurio. Per cui la presenza di acido acetico fu esclusa.

Il residuo di sali alcalini già estratto con alcool, sciolto nell'acqua, acidificato con H_2SO_4, non cedette all'etere che traccio di acido formico. Invece dimostrò di contenere abbondanti quantità di acido ossalico che io separai come sale di calcio.

Un'analisi del sale di calcio seccato a 100^0 diede i seguenti risultati:

gr. 0,2518 di sostanza diedero gr. 0,2358 di $CaSO_4$.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_2O_4Ca + H_2O$
Ca	27,5	27,4

Il rendimento in acido formico ed ossalico non è costante, dipendendo molto dalle condizioni in cui si opera. In una esperienza p. e. dall'acetilene ricavato da 120 gr. di carburo di calcio (circa 30 litri di gas) ottenni circa gr. 5 di formiato potassico e gr. 8 di ossalato di calcio.

[1] Truchot, Ann. 141, p. 108 e Comptes rendus 68, p. 274.

II. Azione del permanganato potassico in soluzione acida.

L'ossidazione fu regolata nello stesso modo di quella sopra descritta, usando il permanganato al 2 %, acidificato con acido solforico in modo da avere il 2 % di H_2SO_4. Anche qui l'ossidazione è istantanea, e si forma molta anidride carbonica.

I liquidi ottenuti filtrati e scolorati, estratti con etere, diedero notevole quantità di acido formico, e traccie di acido ossalico che riconobbi nei modi ordinari.

Poi tolta la maggior parte di acido solforico con latte di calce, i liquidi furono filtrati, neutralizzati con carbonato sodico, e tirati a secco nel vuoto. Nulla di organico riscontrai nel distillato. Nel residuo secco fu ripetuto il medesimo trattamento di cui sopra, col medesimo risultato, se non che nella parte insolubile nell'alcool non trovai che piccole traccio di acido ossalico.

Supponendo che l'acido ossalico fosse stato precipitato dal latte di calce benchè la soluzione fosse acida, esaminai il residuo di gesso precipitato, ma non vi rinvenni traccia di ossalato di calcio.

La ricerca dell'acido acetico fatta come sopra diede risultati negativi.

Il rendimento di queste ossidazioni è diverso dal precedente; da circa 30 litri di acetilene ottenni 7 od 8 gr. di acido formico e solo pochi centigrammi di acido ossalico.

III. Azione dell'acido cromico.

Tentai di fare agire sull'acetilene nelle stesse condizioni delle esperienze precedenti una soluzione di CrO_3 al 5 %. Non avendo ottenuto ossidazione tentai soluzioni più concentrate, sino al 50 %, a freddo prima, a caldo poi, ed infine all'ebollizione e per lunga durata, sino a 3 giorni. Non ebbi mai riduzione dell'acido cromico.

Ugualmente si è comportato il miscuglio cromico di Beckmann; per cui l'azione di questi reattivi nelle condizioni di esperimento seguite è risultata nulla.

Dai risultati sopra indicati appare che il permanganato tanto in soluzione alcalina che acida ossida istautaneamente l' acetilene anche a bassa temperatura, e conduce sempre ad ottenersi acido formico, ossalico e carbonico.

Ed in ciò i miei dati concordano con quelli recentissimi del Mayer ([1]) il quale misurando la velocità di reazione nell' ossidazione dei vari gas col permanganato, trovò che l' acetilene si ossida così istantaneamente che non è possibile misura alcuna.

Le mie esperienze concordano anche con quelle del Berthelot, coll'unica differenza che io non ho potuto isolare l' acido acetico, sostanza più volte ottenuta dall' A. massime ossidando con acido cromico. Anzi questo reattivo, come sopra appare, nelle condizioni di esperienza indicate, non ha alcun' azione sull' acetilene, mentre all' incontro l' A. citato operando diversamente, ebbe un' azione energica.

Il comportamento dell' acetilene con questi reattivi è del tutto identico a quello dell'etilene, perchè il Berthelot stesso ([2]), il Truchot ([3]) e più recentemente lo Zeidler ([4]) ed il Wagner ([5]) che sottoposero all'ossidazione l'etilene con vari reattivi, ottennero per opera del permanganato e dell'acido cromico, principalmente CO_2, acido formico, ed ossalico, ed acetico.

IV. Azione dell'acido nitrico fumante.

Più interessante sono i risultati ottenuti facendo agire l'acido nitrico concentrato sull'acetilene.

L' acido nitrico usato per l' ossidazione aveva la densità 1,52 ed era contenuto in apparecchi a molte bolle, simile a quelli di Liebig o di Mitscherlich e tenuti inclinati. Due o più apparecchi di tal genere erano congiunti in serie, e mantenuti freddi in una bacinella contenente acqua ghiacciata.

L'acetilene puro e disseccato attraverso cloruro di calcio, passava lentamente gorgogliando attraverso l' acido. Riconobbi come

([1]) Meyer, Berichte 30, p. 1939.
([2]) Berthelot, loc. cit.
([3]) Truchot, loc. cit.
([4]) Zeidler O. F., Ann. 197, p. 246.
([5]) Wagner, Berlcte 21, p. 1230.

necessaria questa disposizione, perchè il gas non si ossida altro che per lungo contatto coll'acido, per cui la corrente del gas deve essere lenta e la superficie di contatto assai grande. Se non si opera in queste condizioni il rendimento che già è scarso diventa scarsissimo o nullo.

In principio la reazione è energica, ma subito dopo diviene stentata e buona parte del gas passa inalterata. Tuttavia una porzione si ossida, ed i prodotti di riduzione dell'acido nitrico si svolgono in copia, insieme con anidride carbonica ed acetilene che non ha reagito.

Nelle mie esperienze feci passare nello spazio di 24 ore, circa 60 litri di acetilene secco, attraverso 25 o 30 gr. di acido nitrico. In capo a questo tempo mutò notevolmente il suo colore divenendo rosso bruno e talora verde. Non osservai mai separazione nè di sostanze solide nè liquide.

L'acetilene ossidandosi dà luogo alla formazione di diverse sostanze che restano sciolte nell'acido.

Il metodo seguito per estrarre i prodotti di ossidazione fu il seguente:

Versavo l'acido in molta acqua fredda, e subito facevo attraversare il liquido da una rapida corrente d'aria per eliminare gli ossidi d'azoto disciolti. Volatilizzava una sostanza che tingeva in giallo l'acqua della bottiglia della pompa.

Alcune prove preliminari dimostrarono che nel liquido ottenuto erano presenti sostanze di natura acida e neutra, estraibili ambedue per mezzo dell'etere rispettivamente del liquido acido e neutro.

Per ciò neutralizzai il liquido ottenuto con soda caustica, con che il colore da giallo pallido passò al rosso bruno, mentre si manifestò un odore simile a quello delle mandorle amare.

Estrassi con etere ripetutamente il liquido neutro. Talora le materie estratte furono liquide, ma nel maggior numero dei casi furono solide con piccola traccia di liquido. Il colore era giallo chiaro l'odore etereo aromatico.

Estratte le sostanze neutre il liquido fu acidificato con acido solforico (ed il colore tornò da rosso bruno a giallo pallido) e poi

estratto con etere. Svolgendosi durante la concentrazione a bagno maria vapori rossi per evidente decomposizione della sostanza, le ultime porzioni di etere furono scacciate mediante una corrente d'aria. Rimase così indietro un liquido oleoso, di colore giallo rossastro, leggermente fumante all'aria, di odore soffocante, non miscibile oon poca acqua. Lasciata a sè la sostanza, si decomponeva abbastanza rapidamente, per cui avendo osservato con esperienze preliminari che essa trattata con potassa dava un sale cristallino poco solubile nell'acqua, la trasformai tosto in detto sale, così che raggiunsi anche il fine di separarla dall' acido pitrico che l' etere aveva pure estratto.

Coi metodi indicati da ben 25 ossidazioni di 60 litri di acetilene ciascuna ottenni alcuni grammi di sostanze acide e neutre sufficienti per le ricerche preliminari da eseguirsi.

A) *Sostanze neutre.*

Queste materie estratte dall'etere furono trattate con etere petrolico che porta via principalmente la parte liquida, mentre la parte solida che è poco solubile massime a freddo resta indietro.

L'etere petrolico svaporato lasciò per residuo piccole quantità di un olio colorato in giallo rossastro per impurità, di odore etereo aromatico e che scaldato verso i 250^0 entrava in ebollizione decomponendosi. Potei per altro distillarlo nel vuoto, poichè a 15^0 mm. di pressione distilla inalterato a 92^0 ed è un olio leggermente colorato in giallo, insolubile nell'acqua di cui è più pesante. La scarsezza del prodotto mi impedì di purificarlo e stabilirne la composizione coll'analisi.

La materia esaurita con etere petrolico la sottoposi ad una serie di cristallizzazioni frazionate da diversi solventi, alcool, benzolo, ed anche acqua. Avendo osservato per le singole frazioni un punto di fusione presso a poco uguale, ritenni trattarsi sempre della medesima sostanza.

Essa cristallizza dall' alcool, dall' acqua, e dal benzolo in aghi sericei di colore giallognolo, che anche dopo ripetute cristallizzazioni fondono a 120^0, cominciando però a rammollire a 116^0. I tentativi per ottenere un punto di fusione netto fallirono, onde posso ritenere che la incertezza della temperatura di fusione sia

propria di tale sostanza, e sia dovuta ad una incipiente decomposizione.

Sottoposta ripetutamente all'analisi condusse sempre alla formula $C_6H_4N_4O_3$. Eccone una:

I. gr. 0,1796 di sostanza diedero gr. 0,2634 di CO_2 e gr. 0,0420 di H_2O.

II. gr. 0,1248 diedero cc. 30,8 di N a 0^0 e 760 mm.

In cento parti:

	trovato I	trovato II	calcolato per $C_6H_4N_6O_3$
C	40,1	—	40,0
H	2,6	—	2,2
N	—	31,05	31,1

La sostanza in questione è abbastanza stabile. Si scioglie nell'acqua bollente, da cui si separa quasi completamente per raffreddamento; solubilissima nell'alcool assoluto, meno nel diluito, poco nell'etere petrolico, e facilmente invece nel benzolo. Scaldata su lamina di platino deflagra debolmente lasciando abbondante residuo di carbone difficilmente combustibile. Se si opera in un tubo si avverte nettissimo l'odore di acido cianidrico (HCN).

Se si scalda a ricadere con una soluzione di potassa alcoolica, essa viene scomposta e si svolge NH_3, mentre nel liquido restano abbondanti quantità di cianuro di potassio. Questo comportamento porta necessariamente ad ammettere l'esistenza di gruppi nitrilici nella molecola, ma nello stesso tempo dimostra che oltre alla saponificazione di un nitrile avviene ancora una decomposizione della molecola della sostanza. Tuttavia io tentai di isolare l'acido di cui la materia probabilmente è il nitrile, e per ciò acidificai il prodotto della reazione precedente dopo avere scacciato l'alcool con aggiunta di acqua, ed estrassi con etere. Ottenni così piccola quantita di resina bruna solubile nell'alcool che non potei studiare. Evidentemente l'acido, se anche s'era formato, era già quasi completamente decomposto.

Le ricerche finora fatte non permettono di fare alcuna ipotesi fondata sulla struttura di questa sostanza $C_6H_4N_4O_3$; però non sembra cosa azzardata il supporre che esista qualche relazione di costituzione coll'*eulite* $C_6H_5N_4O_7$ che si ha in modo simile facendo agire l'acido nitrico sull'acido *itaconico* $C_3H_4(COOH)_2$ [1] e mostra un comportamento somigliante. Inoltre l'esistenza di gruppi nitriliei nella molecola induce ad escludere che si tratti di composti aromatici, ma piuttosto fanno pensare ad una catena aperta.

B) *Sostanze acide.*

Dissi di sopra che in causa della decomponibilità di una di esse la salificai colla potassa. Ottenni così una mescolanza di sali potassici di cui uno si separò come poco solubile. Le ricerche successive mi dimostrarono che questa sostanza era il sale potassico del *nitroformio* o *trinitrometano* $CH(NO_2)_3$.

Appena separato dalle acque madri era di color giallo paglierino, ben cristallizzato in prismetti, ma presto dovetti constatare che si decomponeva abbastanza rapidamente non appena tolto dal liquido.

Riuscii però a cristallizzarne una parte dall'alcool assoluto in seno al quale non si decompone. Tolto dal solvente e seccato nel vuoto per pochi minuti, si conserva inalterato per breve tempo, e tosto assume alcune strane proprietà. Posto tra due vetri da orologio saltella spontaneamente come cosa animata al semplice contatto del dito colla parete esterna del vetro. Tale proprietà che non risulta sia stata osservata dall' Hantzsch, che singolarmente studiò questa sostanza, può essere dovuta a due cause: o alla decomposizione del sale per il calore della mano, poichè i gas che si sviluppano in seno ai cristalli li spezzano e ne proiettano intorno i frammenti: ovvero a fenomeni di elettrizzazione per il riscaldamento. Strano pure è il comportamento del sale con un corpo in ignizione. Se si tenta di accendere con un fiammifero un pizzico di questa sostanza essa deflagra bruscamente solo nel punto in cui è avvenuto il contatto, mentre questo per il brusco svolgimento di gas si spegne istantaneamente. La maggior parte della sostanza rimane inalterata e ripete il giuoco con un nuovo fiammifero.

[1] Beilstein Handb. d. Org. Ch., Bd IV, p. 716.

La decomposizione del sale potassico avviene con svolgimento di CO_2 e di ossidi di azoto, e dopo molti giorni resta indietro un residuo di nitro. Secondo Hantzsch la decomposizione avverrebbe secondo la seguente equazione:

$$2\,C(NO_2)_3\,K = 2\,KNO_3 + 2\,CO_2 + 2\,NO + N_2$$

Io ho seguito la decomposizione nelle sue prime fasi grado grado coll'analisi:

Il sale appena secco contiene in 100 parti:

	K = 20,60
dopo due ore	„ = 21,72
dopo due giorni	„ = 25,43

Non ostante i caratteri accennati, tentai le analisi del nitroformiato potassico, lasciandolo solo $^1/_4$ d'ora nel vuoto, dopo averlo cristallizzato dall'alcool, lavato con etere, asciugato tra carta da filtro. I risultati ottenuti furono abbastanza soddisfacenti:

I. gr. 0,3158 di sale diedero gr. 0,074 di CO_2.

II. gr. 0,1645 di ssle potassico diedero cc. 28,1 di N a 0^0 e 760 mm.

III. gr. 0,2436 di sale potassico diedero gr. 0,1118 di K_2SO_4.

In cento parti:

	trovato			calcolato per CN_3O_6K
	I	II	III	
C	6,39	—	—	6,35
N	—	20,9	—	22, 2 (1)
K	—	—	20,6	20,6

Dal sale potassico estrassi il nitroformio libero sciogliendo il sale nell'acqua, acidificando con H_2SO_4 ed estraendo con etere. Ottenni il nitroformio libero come un liquido di colore giallo paglierino di odore estremamente soffocante, ed i cui vapori tingevano in giallo la pelle delle mani. Raffreddando con miscuglio

(1) La differenza osservata dipende certo dalla estrema decomponibilità della sostanza.

frigorifero ottenni il nitroformio solido in cristalli bianchi fusibili al calor della mano (15^0). Il nitroformio libero è poco stabile, si scioglie nell'acqua con reazione acida forte dando colorazione gialla intensa dovuta al composto dissociato. Se, aggiungendo acido solforico si fa retrocedere la dissociazione, il liquido si scolora completamente perchè il composto integro è incolore, diluendo ricompare. Cogli alcali aumenta e diventa rossastro. Questo comportamento corrisponde a quello indicato da Hantzsch per i nitroderivati in genere ([1]) e porta ad ammettere per il nitroformio la costituzione isonitrosa:

$$\begin{matrix} NO_2 \\ NO_2 \end{matrix}\!\!>C = NO.OH \ .$$

Scaldato si decompone svolgendo ossidi d'azoto e talora esplodendo.

Per avere una nuova conferma trattarsi di nitroformio, lo trasformai in sale ammonico per sottoporlo all'analisi. A questo scopo secondo le indicazioni di Hantzsch ([2]) saturai con ammoniaca gassosa una soluzione eterea di nitroformio, ed ebbi un precipitato giallo cristallino che per ulteriore azione dell' NH_3 si convertì in un olio per formazione di un composto di addizione. Per svaporamento spontaneo del solvente, esso si scinde ed il sale ammonico torna cristallino.

Dopo breve essiccamento lo sottoposi all'analisi:

gr. 0,2210 di sale ammonico diedero conc. 59,3 di N a 0^0 e 760 mm.

In cento parti:

	trovato	calcolato per $CN_4H_4O_6$
N	33,7	33,33

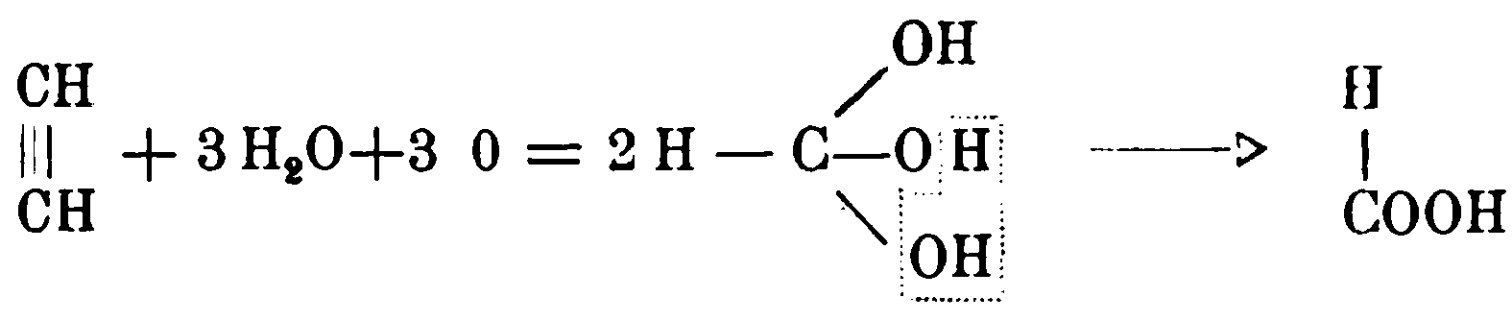
Anch'esso si decompone rapidamente massime sotto l'influenza della luce e lascia indietro nitrato ammonico.

Dalle acque madri da cui si separarono i cristalli di nitroformiato potei isolare un altro composto di natura acida, solido, cri-

([1]) Hantzsch, Berichte 32, p. 607.
([2]) Hantzsch, Berichte, 32, p. 632.

stallino e fondente a 148° circa, ma la sua piccola quantità non mi permise di analizzarlo.

I risultati ottenuti in queste ossidazioni non sono di facile interpretazione. Abbastanza chiara è la formazione dell'acido ossalico, ed ancora quella dell'acido formico e del trinitrometano. Infatti per addizione di 6 ossidrili alla molecola dell'acetilene, avviene la separazione dei due atomi di carbonio e formazione dell'acido ortoformico ipotetico o triossimetano il quale non essendo stabile elimina acqua e dà acido formico:



Può supporsi che l'acido nitrico abbia dapprima formato l'acido ortoformico e che successivamente l'abbia nitrificato, e si ha una spiegazione chiara della formazione del nitroformio, perchè il 1° è il triossi, l'altro il trinitrometano:

Più difficile è lo spiegare la formazione delle altre sostanze, la quale illustra la tendenza che ha l'acetilene di dare prodotti condensati, tendenza già osservata dal Berthelot [1] quando nel 1868 per azione del calore otteneva benzolo ed omologhi, dall'Erdmann e Kölhner [2] che per distillazione del composto tra rame ed acetilene con zinco avevano naftalina, cresoli, ed infine recentemente dal Band [3] che col cloruro d'alluminio otteneva complessi idrocarburi sino a 18 atomi di carbonio.

Bologna. Laboratorio di Chimica Generale della R. Università. Ottobre 1900.

---

(1) Annalen 138, p. 241.
(2) Central Blatt 1898, p. 1006.
(3) Chemiker Zeitung 26 Maggio 1900, p. 460.

Sopra un prodotto di condensazione dell' acido butirrico;

(Nota preliminare)

di G. ALBO

Per alcune ricerche da me intraprese occorreva dell'acido butirrico puro; ne distillai perciò circa tre chilogrammi che già si trovavano in laboratorio da molti anni, e provenienti dalla fabbrica di Kahlbaum.

Nel rettificare quest' acido per distillazione frazionata, raccolsi separatamente le frazioni bollenti fra 145-158^0 e tra 158-160^0.

La porzione di acido butirrico bollente fra 158 e 160^0 dopo molto tempo, durante il quale per un caso rimase esposta alla luce diretta del sole, si rapprese in una massa bianca, leggiera, mucillaginosa, mentre l'altra porzione, che pure era rimasta nell'identiche condizioni, non si alterò punto.

Ho ritenuto opportuno di studiare questa sostanza e qui riferisco i risultati delle mie ricerche.

La poltiglia bianca, gelatinosa, ottenuta dalla porzione di acido butirrico bollente fra 158 e 160^0; ripetutamente lavata con etere e disseccata a bagno maria, si presenta sotto l'aspetto di una polvere bianchissima, amorfa, inodora, e brucia con fiamma bianca sulla lamina di platino.

A 220^0 non fonde ancora, e se si spinge oltre la temperatura, si decompone ma non fonde.

In etere, solfuro di carbonio, benzolo, acido acetico e in cloroformio è completamente insolubile. In acqua si scioglie poco, in alcool bene; si scioglie anche negli alcali e lentamente in acido solforico, da cui riprecipita in masse fioccose e abbondanti per aggiunta di acqua.

La soluzione acquosa ha reazione acida.

La sostanza non cristallizza nè dall'alcool nè dall'acqua, ed osservata al microscopio si presenta amorfa in piccolissimi granuli.

Se si tiene questa polvere esposta qualche tempo all' aria, lo

strato più esterno diventa compatto, vitreo e trasparente, mentre internamente la sostanza rimane sempre bianca e polverosa.

Quando si scioglie la sostanza in alcool, diventa prima mucillaginosa, filamentosa, trasparente, e per agitazione si scioglie del tutto. Riprecipitandola con etere dalla soluzione alcoolica, la si ottiene in fiocchi bianchi, leggieri, che si raggrumano subito in una massa vischiosa di una certa tenacità e che esposta all'aria diventa come vetro trasparente e durissima.

Non riduce il nitrato d'argento ammoniacale. La soluzione acquosa, neutralizzata con ammoniaca, precipita con i cloruri di calcio, di bario e di magnesio, dando un precipitato bianco finamente polveroso che si ridiscioglie dopo qualche ora.

Composizione qualitativa. — La sostanza non contiene azoto, e ciò ho potuto riconoscerlo, non solamente dalla mancanza dell'odore particolare delle sostanze azotate quando si bruciano, e dal fatto che non si sviluppa ammoniaca per riscaldamento con calce sodata, ma anche perchè fondendo la sostanza con sodio metallico non si forma cianuro alcalino.

Gli altri saggi qualitativi per gli alogeni, per lo zolfo e pel fosforo sono stati tutti negativi, e negative anche le ricerche eseguite, dopo completa ossidazione della sostanza, per riconoscere la presenza degli altri elementi.

Analisi elementare. — La sostanza all'analisi elementare diede i seguenti risultati:

I. gr. 0,1867 di sostanza diedero gr. 0,3505 di anidride carbonica e gr. 0,1263 di acqua;

II. gr. 0,1973 di sostanza diedero gr. 0,3699 di anidride carbonica a gr. 0,1540 di acqua;

e per cento:

	I.	II.	Media
C	51,20	51,14	51,17
H	7,52	7,54	7,53
O per diff.	41,28	41,32	41,30

Questi numeri condurrebbero alla formola più semplice $C_{13}H_{22}O_8$ per la quale si calcola:

Carbonio	50,98
Idrogeno	7,19
Ossigeno per differenza . .	41,83

Oltre le analisi sopra riportate, altre ne vennero eseguite che, essendo fatte con prodotto non perfettamente puro, non diedero numeri sempre coincidenti, ma presentarono differenze alquanto più rilevanti senza scostarsi troppo dalla formola $C_{13}H_{22}O_8$, e fecero scartare senza alcun dubbio formolo con un minor numero di atomi di carbonio.

Sale d'argento. — Ho preparato il sale d'argento neutralizzando esattamente con ammoniaca la soluzione acquosa della sostanza ed aggiungendo il nitrato d'argento.

Si ottiene un precipitato in fiocchi, voluminosissimo, bianco, leggiero. Alla luce annerisce rapidamente, e seccato a bagno maria diventa compatto, durissimo. Al microscopio si presenta come vetro triturato. È solubile in ammoniaca.

All'analisi grammi 0,2011 di questo sale d'argento diedero grammi 0,1045 di argento metallico, e calcolando per cento parti, 51,96 per cento d'Ag.

Volendo poi risalire al peso molecolare, ed ammettendo che l'acido sia monobasico, si arriva al residuo alogenico 99, 85 da cui risulterebbe il peso molecolare 100,85. Ora, non è possibile mettere d'accordo questo numero col risultato dell'analisi elementare dell'acido, se non ammettendo che l'acido $C_{13}H_{22}O_8$ sia per lo meno un acido tribasico, dappoichè l'analisi elementare conduce alla formola più semplice $C_{13}H_{22}H_8$ che richiede un peso molecolare 306, cioè precisamente triplo di quello trovato noll'analisi del sale di argento. A questo quindi spetterebbe la formola $C_{13}H_{19}O_8Ag_3$.

Sale di rame. — Il sale di rame fu preparato aggiungendo alla soluzione acquosa della sostanza una soluzione di acetato di rame.

Si ottiene un bel precipitato verde chiaro caratteristico, fioccoso, leggiero. Anche questo sale è solubile in ammoniaca ed al microscopio, come il sale di argento, si presenta sotto aspetto di vetro triturato. Sottoposto questo sale a disseccazione nell'apparecchio di Mitscherlich, dopo riscaldamento di quattro ore a

123 - 125° in corrente di anidride carbonica, il suo peso non è punto diminuito, evidentemente per mancanza di acqua di cristallizzazione.

L'analisi ha dato i risultati seguenti:

I. grammi 0,1373 del sale di rame diedero grammi 0,0418 di ossido di rame;

II. grammi 0,1417 del sale di rame diedero grammi 0,0430 di ossido di rame; e quindi, avendosi in media una percentuale di rame metallico di 24,26, si avrebbe per un acido monobasico

$$24,26 : (100 - 24,26) = 63,5 : x$$

$$x = 198,24$$

Aggiungendo a questa cifra il peso dei due atomi d'idrogeno sostituiti nella molecola dall'atomo bivalente nel rame, si avrebbe per due molecole di acido monobasico un peso 200,24, cioè 100,12 per ogni molecola come già aveva dimostrato l'analisi del sale di argento.

Per le ragioni esposte a proposito dell'analisi del sale d'Ag, bisogna anche qui ammettere che il sale di Cu derivi da un acido tribasico e che corrisponda alla formola $(C_{13}H_{19}O_8)_2Cu_3$.

Sale di bario. — Ho preparato anche il sale di bario, che si può ottenere in due modi:

a) aggiungendo acqua di barite alla soluzione acquosa della sostanza, si ha un precipitato sottilissimo, bianco polverulento, precipitato che aumenta rapidamente colla ebollizione.

b) sospendendo in acqua il carbonato di bario e facendo agire la soluzione acquosa della sostanza si ha un precipitato bianco a fiocchi da non confondersi punto col carbonato di bario in eccesso che vien sciolto per azione prolungata da una corrente di anidride carbonica, mentre il sale baritico rimane inalterato.

Non ho analizzato questo sale perchè ne ho ottenuto una esigua quantità.

Titolazione dell'acido.—Ho determinato volumetricamente la quantità di idrato potassico necessaria a neutralizzare la sostanza:

I. In una prima analisi per neutralizzare grammi 0,0888 di so-

stanza sciolta in 100 cmc. di acqua sono occorsi cmc. 8,42 di idrato potassico $\frac{N}{10}$.

II. In una seconda determinazione per neutralizzare gr. 0,1037 di sostanza sono stati necessari cmc. 9, 69 d'idrato di potassio $\frac{N}{10}$.

Sicchè, calcolando per un acido tribasico, si avrebbe un peso molecolare della sostanza

I.	II.
315	321

Questi numeri si accordano a sufficienza con quelli ricavati dai sali di argento e di rame.

Azione del cloruro di benzoile. — Un tentativo di eterificazione della sostanza, facendo agire sulla sua soluzione in idrato potassico il cloruro di benzoile (metodo di Baumann), non diede risultato alcuno: il cloruro passò lentamente in soluzione senza che si ottenesse deposito di etere solido.

Del prodotto sopradescritto, non volatile se non a temperatura molto elevata, non se ne potè determinare la densità di vapore, perchè, aumentando la temperatura, si decompone.

Nè migliore risultato ho ottenuto servendomi del metodo crioscopico e adoperando come solvente l'acqua, l'unica sostanza in cui il prodotto è un poco solubile. Anzi, determinando con approssimazione la solubilità, si trova che circa 6 centigrammi si sciolgono in 32 cmc. di acqua. Quantità veramente esigua per simili determinazioni, ed infatti il punto di congelamento della soluzione non fu diverso da quello dell'acqua.

Sicchè, fondando su i dati delle analisi, al corpo studiato bisogna attribuire la formola $C_{13}H_{22}O_8$ e considerarlo come un acido tribasico. È vero che non si è potuta conseguire la preparazione di un etere benzoilico, ma le analisi dei vari sali non lasciano dubbio alcuno sulla natura acida del prodotto. Mi riservo ad ogni modo

di ritornare alla preparazione dell'etere che probabilmente dovrà andar meglio adoperando il sale di Ag.

Date però le proprietà della sostanza, ed in ispecie la sua infusibilità ed il suo aspetto, credo più verosimile che si tratti di un polimero del corpo a formola semplice $C_{13}H_{22}O_8$.

Stabilita questa formola per un prodotto formatosi, probabilmente per condensazione, in seno ad acido butirrico, $C_4H_8O_2$, viene spontanea la domanda come mai da un prodotto a quattro atomi di carbonio se ne ottenga uno a 13 atomi.

Fra le varie ipotesi quella che presenta un certo grado di probabilità è quella di ammettere che l'acido butirrico impiegato sia stato preparato per fermentazione butirrica dello zucchero o dell'amido e non per ossidazione dell'alcool. Ottenuto in questo modo, esso contiene quasi sempre tracce di prodotti derivati da acidi grassi superiori, e talvolta di prodotti più ossigenati come acido ossi-valerianico, basta quindi ammettere la presenza di piccole quantità di tali sostanze, per spiegare la formazione di un composto a un numero dispari di atomi di carbonio, giacchè in tal caso potrebbe avvenire una condensazione nel solvente anidro, agevolata probabilmente dall'azione della luce. E veramente il composto $C_{13}H_{22}O_8$ formò in quelle porzioni dell'acido butirrico che avevano il punto di ebollizione più elevato e perciò dovevano contenere le tracce di prodotti estranei superiori.

Infine non potrebbero neppure escludersi condensazioni sul tipo delle aldoliche provocate dalla presenza di tracce di aldeide, le quali condurrebbero probabilmente ad un composto lattonico.

In uno studio ulteriore mi riservo di tornare sull'argomento e di chiarire la formazione della strana sostanza descritta.

Istituto chimico della R. Università di Palermo, Giugno 1901.

Sulla materia bruno-nera ottenuta per azione del cloruro di zinco sull'anidride acetica;

del Dott. CARLO MONTANARI.

(*Giunta il 9 agosto 1901*).

Facendo agire il cloruro di zinco fuso e polverizzato sopra l'anidride acetica in recipiente chiuso alla temperatura di 100° Bauer (1) ottenne una materia bruna, alla quale attribuì la formola $(C_4H_2O)_x$.

Per consiglio del Prof. F. Sestini, che dal 1880 in poi (2) si è, a varie riprese, occupato dello studio delle materie umiche, presi in esame detto corpo procurando di ottenerlo nel modo indicato dal Bauer, allo scopo precipuo di indagarne le principali proprietà e possibilmente la composizione, trattandosi, come è da prevedere, di un miscuglio di alcune sostanze alquanto diverse.

Da quanto potei trovare sul modo con cui operava il Bauer (3) non risulta in quali proporzioni l'anidride acetica ed il cloruro di zinco fossero posti a reagire; quanto al resto egli, dopo aver lasciata la miscela a 100° in tubo saldato per alcune ore, distillava frazionatamente il prodotto ottenuto, raccogliendo a 115° acido acetico, a 137° anidride acetica, mentre poi il residuo, lavato con acqua e filtrato, dava la materia bruno-nera.

Non essendo pertanto note le proporzioni quantitative fra anidride acetica e cloruro di zinco, stimai opportuno l'eseguire diverse prove in proposito facendo variare altresì la durata dell'azione del calore a 100°.

Per separare poi dal prodotto greggio la materia bruno-nera non mi parve conveniente seguire il metodo di Bauer, poichè l'azione del calore fino a 137° poteva facilmente dar luogo ad una ulteriore trasformazione del prodotto ottenuto entro i tubi chiusi. Invece preferii il metodo impiegato dal Prof. F. Sestini, di sciogliere il prodotto in acqua calda separando la materia nera dopo aggiunta di acido cloridrico.

In una prima prova gr. 30 di anidride acetica vennero posti con

(1) Beilstein, vol. I, 8ª Ed., pag. 462.

(2) F. Sestini, Studi e ricerche eseguite nel laboratorio di Chimica Agraria della Regia Università di Pisa, 1880-82.

(3) Iahresbericht u. die Fortschritte dor Chemie, 1861, 488.

circa gr. 65 di cloruro di zinco fuso e polverizzato dentro una delle boccette chiuse con disco di vetro smerigliato sull' orlo del collo della bottiglia, contro cui è tenuto da una vite di pressione, e che servouo per la determinazione dell'amido, e poi esposti alla temperatura di 100° mediante b. m. per 12 ore. Il prodotto ottenuto, intensamente colorato in bruno ed a consistenza vischiosa, venne diluito con acqua calda, trattato con acido cloridrico e filtrato.

Separata così la maggior parte delle sostanze solubili, la massa bruna rimasta sul filtro, fu, dopo lavatura con acqua, ridisciolta sul filtro stesso con la minore quantità possibile di soda caustica diluita, la soluzione avuta fu, nuovamente precipitata con acido cloridrico, il precipitato raccolto di nuovo su filtro, ridisciolto ancora una volta, riprecipitato, raccolto e lavato con acqua distillata fino a che nelle ultime acque di lavatura non si rinvenisse più reazione di cloruri. La materia bruno-nera ottenuta, seccata nel vuoto presso acido solforico pesava grammi 2,6.

Il liquido acido della prima separazione dal prodotto bruno, era intensamente colorato in giallo rossastro con fluorescenza verdognola.

In una seconda prova impiegai gr. 30 di anidride acetica eon gr. 30 circa di cloruro di zinco fuso e polverizzato, facendo intervenire come prima la temperatura di 100° per 12 ore. Il prodotto raccolto e depurato nel modo sovraesposto, (sebbene quasi a freddo) pesava grammi 2,5, ciò che dimostra essere una quantità di cloruro di zinco uguale a quella dell'anidride acetica pressochè sufficiente.

Con una terza prova eseguita come la seconda variando la durata dell'azione del calore, che da 12 ore fu portata a 24, la quantità di materia ottenuta fu la stessa che nella seconda.

Per verificare se detta materia corrispondesse a quella ottenuta da Bauer convenne sottoporla all' analisi elementare determinandone la composizione centesimale.

Con la materia ottenuta nella prima prova ottenni i seguenti risultati:

I. sost. gr. 0,1907;	H_2O trovata gr. 0,0690	H =	4,05	%
	CO_2 „ „ 0,4499	C =	64,32	„
		O = (p. diff.)	31,63	„

II. sost. gr. 0,1752; H_2O trovata gr. 0,0698 H = 4,46 %
CO_2 „ „ 0,4140 C = 64,44 „
O = (p.diff.) 31,10 „

Media H = 4,25 %
C = 64,38 „
O = 31,37 „

Con la materia ottenuta nella seconda prova:

sost. gr. 0,3330; H_2O trovata gr. 0,1290 H = 4,34 %
CO_2 „ „ 0,8274 C = 67,75 „
O = 27,91 „

Della notevole differenza fra il primo ed il secondo prodotto vedremo in seguito la probabile ragione.

Notiamo intanto che la materia, di cui Bauer dà la formola $(C_4H_2O)_x$, corrisponde alla composizione centesimale seguente:

H = 3,03 %
C = 72,72 „
O = 25,25 „

Essa è quindi più ricca in carbonio delle materie da me esaminate.

E poichè ebbi ad osservare nelle diverse prove eseguite che la chiusura delle boccette non era perfetta, mi sorse il dubbio che tale differenza nella composizione delle materie da me ottenute rispetto a quella di Bauer fosse dovuta, almeno in parte, a questo fatto. Perciò passai a preparare la materia in tubi chiusi saldandoli alla lampada, facendo agire la temperatura di 100° per circa 30 ore.

Separato con acido cloridrico il composto bruno ottenuto, questo fu ridisciolto anzichè con soda caustica, con carbonato sodico al 5 % ripetendo la dissoluzione per sole due volte anzi che per tre, allo scopo di risparmiare tempo nella lunghissima operazione.

Una piccolissima parte della materia non si sciolse in carbonato sodico al 5 %, ma solo in soda caustica diluita, e dopo tale

trattamento anche essa (riprecipitata con acido cloridrico) si sciolse poi nel carbonato sodico. Fu però raccolta a parte.

Ambedue le materie, lavate nel modo consueto, pur troppo lungo e noioso, fino ad esaurimento di cloruri, furono analizzate ottenendo i seguenti risultati:

Da quella solubile fin da principio in carbonato sodico e costituente la maggior parte del prodotto ottenni:

I. sost. gr. 0,2473;	H_2O trovata gr. 0,0948	H = 4,30 %	
	CO_2 „ „ 0,5654	C = 62,34 „	
		O = 33,36 „	
II. sost. gr. 0,2392;	H_2O „ „ 0,0960	H = 4,50 %	
	CO_2 „ „ 0,5842	C = 62,44 „	
		O = 33,06 „	

Media H = 4.40 %
C = 62,39 „
O = 33,21 „

Dalla piccola porzione non solubile da principio in carbonato sodico:

sost. gr. 0,1606;	H_2O trovata gr. 0,0740	H = 5,16 %
	CO_2 „ „ 0,3780	C = 64,18 „
		O = 30,66 „

Cosicchè la perfetta tenuta dei tubi anzichè far ottenere un composto più ricco in carbonio e uguale a quello ottenuto da Bauer, agì in senso contrario, non essendosi nemmeno raggiunta la quantità di carbonio avutosi nelle materie bruno-nere precedenti.

I tubi saldati, allorchè si aprirono diedero a conoscere come in essi esistesse una forte pressione, cosa, che invece non accadde mai con l' impiego delle boccette, che perciò non erano perfettamente a tenuta. Può forse in questo risiedere la ragione del fatto dell'aver ottenuta materia ancora meno ricca di carbonio, in quanto che raggiungendosi più presto ne' tubi ben chiusi uno stato di equilibrio in causa della forte pressione, dovuta ad alcuni dei prodotti

(CO_2) della reazione medesima, il processo potrebbe essere meno avanzato, non arrivando perciò il prodotto ultimo della reazione a subire una ulteriore condensazione.

Per altro, avendo con tale ultimo prodotto eseguita la ridissoluzione con carbonato sodico solo due volte anzi che tre volte, come nelle precedenti esperienze, pensai che ad ognuna di tali operazioni in più potesse variare la composizione del prodotto separantesi mediante l'aggiunta di acido cloridrico. Motivo per cui il rimanente del prodotto ottenuto nei tubi saldati e che, non essendo stato seccato, era tuttavia allo stato pastoso, ridisciolsi e precipitai raccogliendo e lavando il precipitato ad ogni operazione, per cinque consecutive volte. Lavato da ultimo il prodotto fino ad esaurimento di cloruri, seccato presso l'acido solforico nel vuoto, diede all'analisi la seguente composizione centesimale:

sost. gr. 0,2235;	H_2O trovata gr. 0,0918	H = 4,60 %
	CO_2 „ „ 0,5403	C = 65,92 „
		O = 29,48 „

Sembra pertanto che realmente, come era già stato provato [1], l'aumentare il numero delle operazioni del ridisciogliere e riprecipitare abbia la proprietà di far variare la composizione della materia, ma in tal caso non si potè ancora raggiungere la composizione della materia bruno-nera di Bauer.

Risulta ad ogni modo che per nessuna delle vie sperimentate si arriva alla materia della composizione data da Bauer. Mi rivolsi allora al modo di essiccare la sostanza, poichè probabilmente questi seccò la sua materia nera alla stufa, anzichè a temperatura ordinaria, come pratico io; e siccome dette materie a temperature alquanto elevate [2] vanno decomponendosi, così era da pensare che seccandole a 100-105° si potesse arrivare alla composizione data dall'autore, e approfittando subito di un residuo della materia ottenuta nei tubi saldati, già seccato presso l'acido solforico, rimasto dalle analisi elementari eseguite precedentemente tentai la prova.

[1] Detmer Wissenschaftlich pr. Forschungon auf dem Gebiete der Landwirtschaft von Biedermann B. I.

[2] F. Sestini, l. c.

Detta materia posta nella stufa a 100°-105° per diverse ore ed analizzata risultò contenere:

sost. gr. 0,2605;	H_2O trovata gr. 0,1070	H = 4,60 %
	CO_2 „ „ 0,5978	C = 62,57 „
		O = 32,83 „

Tale composizione è ben poco diversa da quella ottenuta per la materia seccata a temperatura ordinaria, che come è già detto era:

H = 4,40 %
C = 62,39 „
O = 33,21 „

Conveniva per altro confermare tale fatto con qualche altra prova ed avendo in corso una serie di preparazioni più in grande approfittai del prodotto di queste come qui in seguito è detto.

Separata e depurata nel modo consueto la materia greggia ottenuta nelle solite boccette fino alla terza dissoluzione con soda caustica diluita e precipitazione con acido cloridrico, lavata con acqua fino ad esaurimento di cloruri, visto che una parte della materia era solubile in alcool, ne eseguii la separazione lavando sul filtro con alcool a 96° fino a che questo, sciogliendo materia, si colorò in bruno.

Rimase sul filtro la parte insolubile, che conservai allo stato pastoso; ebbi una soluzione alcoolica, da cui, riottenuta per distillazione la maggior parte dell'alcool, ed evaporato il rimanente a b. m., ripreso con alcali diluito e precipitato con acido cloridrico, ottenni la parte solubile nell'alcool, che, ben lavata anche essa, conservai pure allo stato pastoso.

Porzione dell'una e dell'altra materia seccate, sia presso l'acido solforico, sia a 100°-105° diedero all'analisi elementare le seguenti composizioni:

Materia insolubile nell'alcool.

sostanza gr. 0,1720;	H_2O trovata gr. 0,0642
	CO_2 „ „ 0,4276

H = 4,18 %
C = 67,79 „
O = 28,03 „

Materia solubile nell'alcool.

sostanza gr. 0,2826; H_2O trovata gr. 0,1096
CO_2 „ „ 0,6957

H = 4,35 %
C = 67,13 „
O = 28,52 „

dopo 10 ore di essiccazione in stufa a 100°-105°,

sostanza gr. 0,2457; H_2O trovata gr. 0,0964
CO_2 „ „ 0,6212

H = 4,39 %
C = 68,82 „
O = 26,79 „

sostanza gr. 0,2452; H_2O trovata gr. 0,0915
CO_2 „ „ 0,6045

H = 4,18 %
C = 67,23 „
O = 28,59 „

e dopo 30 ore di essiccazione in stufa a 100°-105°,

sostanza gr. 0,2032; H_2O trovata gr. 0,0792
CO_2 „ „ 0.5137

H = 4,36 %
C = 68,94 „
O = 26,70 „

Da queste prove appare che la essiccazione a 100°-105° pur avendo una certa influenza nel senso di far aumentare il conte-

nuto in carbonio, tuttavia non ci conduce ad avere un prodotto contenente il 72,72 % di carbonio, giacchè dopo le prime 10 ore di essiccazione non vi è stata ulteriore perdita sensibile di H e di O.

Forse il Bauer seccò il suo prodotto a temperatura più elevata, e in questo caso non conviene seguirlo, sapendosi, come fu detto, che coll'elevarsi della temperatura le materie umiche si alterano.

Pertanto la vera ragione della maggior quantità di carbonio contenuto nella materia bruno-nera esaminata da Bauer deve risiedere per la maggior parte proprio nel fatto dell'avere egli sottoposto alla distillazione il prodotto esponendolo così a 137° di temperatura.

Mi occupo quindi della materia nera ottenuta nel modo già seccata a temperatura ordinaria presso l'acido solforico a pressione ridotta per accelerare.

Ed ora, prima di passare ad esaminare alcuni composti ottenuti dalla materia bruna di Bauer riporterò qui i risultamenti di alcuni saggi preliminari eseguiti man mano fin da principio sui prodotti bruni, che ottenni.

Quanto all'aspetto di tale materia è, allo stato umido, quello di una massa bruna assai voluminosa, colloide e trattenente una forte quantità di acqua. Seccata presso l'acido solforico assume l'aspetto di materia bruno-nera a frattura lucente, vitrea o concoide. Solubile negli alcali e nei carbonati alcalini essa è precipitata dall'acido cloridrico diluito. Tentata con vari solventi si comportò come segue: quasi affatto insolubile nell'acqua, nell'etere, nel solfuro di carbonio, nella benzina, nell'essenza di trementina, nell'acido acetico, nell'acido stearico, nella naftalina, si scioglie un poco nell'etere acetico, nel benzolo a caldo, discretamente nell'alcool etilico (una parte), nel cloroformio, nell'alcool amilico caldo, nel mentolo, nell'anetolo, più facilmente nell'alcool metilico, nell'acetone, nell'acetofenone, nel fenolo, nel benzofenone. Da nessuno di questi ultimi solventi volatili fu per ora possibile ottenere per semplice evaporazione la materia allo stato cristallino.

Avendo detta materia nera o parte de' componenti il miscuglio,

che la costituiscono, funzione leggermente acida, come le materie umiche in genere, per ciò dette anche acidi umici, volli su di essa sperimentare l'azione del cloruro di benzoile secondo la reazione di Schotten-Baumann, per vedere se fosse stato possibile mettere in evidenza qualche ossidrile fenico, ed anche separare dall'insieme della materia qualche corpo cristallizzato. Ma questo tentativo non diede alcun risultato.

Nell'ipotesi che detta materia bruno-nera potesse contenere nuclei o catene a carattere chinonico o chetonico cercai di applicare l'azione riducente dell'acido jodidrico del punto di ebollizione di 127° in presenza di fosforo rosso entro tubo chiuso, scaldato durante sei ore a 160° per vedere se si ottenesse qualche idrocarburo di colore meno fosco e cristallizzabile. Ma anche questo saggio, che per altro fu eseguito sopra l'acido succulminico [1], non approdò ad alcun risultato.

Passai inoltre a determinare il grado di acidità presentato dalla materia bruno-nera. Una porzione del prodotto della prima preparazione fu trattata con la quantità strettamente necessaria di soda caustica titolata $^n/_2$ fino ad ottenere reazione neutra. Così per gr. 1 di materia sospesa in poca acqua occorsero cc. 6,50 di NaOH $^n/_2$ pari a gr. 0,13 di NaOH, da cui si ha

$$\text{gr. } 0{,}13 : \text{gr. } 1{,}0 = 40 : x; \qquad x = 307{,}7$$

il che porta a considerare che se si trattasse di un composto unico, o di un miscuglio di composti tutti a funzione acida si avrebbe un H acido ogni peso molecolare minimo medio di 307,7.

Tale saggio fu ripetuto sulle due parti della materia bruno-nera insolubile e solubile nell'alcool in modo un poco diverso, cioè aggiungendo ad un dato peso della sostanza, sospesa in poca acqua, una determinata quantità di soda caustica $^n/_{10}$ maggiore del necessario, tanto da avere reazione fortemente alcalina, e determinando poi l'ecceso di alcali con acido solforico $^n/_{10}$. Così per gr. 0,7726 della materia insolubile in alcool aggiunsi cc. 50 di NaOH $^n/_{10}$, da cui detrattone 32,5 di H_2SO_4 $^n/_{10}$, rimasero cc. 17,5 di NaOH $^n/_{10}$ pari a gr. 0,07 di NaOH per cui

$$\text{gr. } 0{,}07 : \text{gr. } 0{,}7726 = 40 : x. \qquad x = 441{,}4$$

[1] F. Sestini, loc. cit.

e cioè, fatta la considerazione precedente, risulterebbe essere presente un H acido ogni peso molecolare minimo medio di 441,4; e per gr. 0,3648 della materia solubile in alcool si aggiunsero pure cc. 50 di NaOH $^{n}/_{10}$, che, dopo saturazione dell'eccesso, rimasero cc. 11 pari a gr. 0,044 di NaOH, da cui

$$\text{gr. } 0{,}044 : \text{gr. } 0{,}3648 = 40 : x. \qquad x = 332{,}0$$

Ora, poichè a cagione della grande inteusità di colore della soluzione della materia salificata è assai malagevole il distinguere il punto di reazione esattamente neutra, si può ritenere in via approssimativa che per ogni 300 a 400 unità di peso molecolare vi sia un H a carattere acido. Ove per altro si trattasse di un miscuglio in cui alcuni corpi avessero funzione acida ed altri no, il valore trovato potrebbe anche scendere alla metà o a meno ancora.

Come è noto, mentre le materie naturali umiche assorbono dall'atmosfera azoto ammoniacale, invece la materia bruna in discorso in tre mesi non ne assorbì affatto; giacchè la determinazione dell'azoto in essa riuscì affatto negativa.

Quanto alle prove, appena incominciate, per vedere se composti, che presentano una più o meno prossima relazione con l'anidride acetica possano dare, posti in condizioni comparabili, materie umiche, verrà detto in una successiva nota.

E così pure per ciò che riguarda alcuni tentativi, onde si possa conoscere se in detta materia siano presenti nuclei della serie aromatica.

Dalle composizioni centesimali sopra riportate risulta come fra la materia bruno-nera solubile nell'alcool e quella insolubile, non esista differenza molto sensibile. Ora queste due materie vennero ambedue sottoposte all'azione dell'acqua di bromo.

Grammi 17 della parte solubile in alcool ancora umida ed anzi allo stato pastoso, corrispondente a gr. 0,9 di materia secca, vennero sospesi in 500 cc. di acqua di bromo contenente 25 grammi di detto alogeno per litro. Dopo un'azione protratta dal 21 gennaio al 30 marzo successivo, cioè per 68 giorni, durante i quali

i recipienti contenenti materia e acqua di bromo venivano di tanto in tanto agitati, separai per filtrazione il prodotto giallo-scuro formatosi, lavai con poca acqua, per non perdere prodotto, e pesai questo, dopo averlo seccato presso l'acido solforico: era circa grammi 1,5. L'aumento di peso subito fu quindi del 40 per cento della materia bromata.

La quantità di bromo determinatavi mediante calcinazione con calce, in cui era stato previamente titolato il cloro, e precipitazione del bromuro di argento, dopo soluzione della miscela in acido nitrico purissimo, per aggiunta di nitrato di argento, risultò essere la seguente:

sostanza gr. 0,3400.

AgBr e AgCl insieme pesati	gr. 0,4700
AgCl proveniente dalla calce impiegata	„ 0,1410
il solo bromuro d'argento	gr. 0,3290

corrispondente a bromo 41,17 $^0/_0$ nella sostanza.

Da una seconda prova eseguita determinando il bromo volumetricamente ebbi:

sostanza gr. 0,4537.

$AgNO_3$ $^n/_{10}$ occorso in tutto	cc. 37,4
„ „ corrisp. alla calce impiegata.	„ 14,2
„ „ „ al solo bromo	cc. 23,2

da cui si ha 40,90 $^0/_0$ di bromo contenuto nella materia bromata.

Sembra quindi che la materia umica abbia assorbito bromo con piccola perdita di carbonio, poichè seppure qualche poco di carbonio non venne ossidato fino a dare CO_2 (non potei notare sensibile sviluppo di bollicine di gaz) tuttavia piccola parte della materia, sia semplicemente ossidata, sia anche bromata dovette rimanere disciolta rimanendo nel liquido filtrato.

La composizione centesimale trovata per detto composto bromato eseguendo la combustione secondo Kraut con le spirali di argento e mescolando alla sostanza uu po' di ossido di piombo secco fu la seguente:

I. sostanza gr. 0,3097;	H_2O trovata gr.	0,0466.	H =	1,69 %
	CO_2 „ „	0,2874.	C =	25,30 „
			Br =	41,17 „
			O =	31,84 „
II. sostanza gr. 0,3653;	H_2O „ „	0,0600.	H =	1,84 „
	CO_2 „ „	0,3359.	C =	25,10 „
			Br =	41,17 „
			O =	31,89 „

Media:

H = 1,76 %
C = 25,20 „
Br = 41,17 „
O = 31,87 „

mentre che il composto non bromato si è visto avere la composizione:

H = 4,35
C = 67,13
O = 28,52

per cui rispetto alla quantità di carbonio la materia ha subìto un aumento di peso assai superiore a quello calcolato per la sola quantità di bromo sostituitosi, onde conviene ammettere che si abbia avuta una perdita di carbonio, o, in altri termini, di materia umica molto più forte di quella dianzi supposta nel raffronto fra la quantità di materia primitiva e la quantità di materia bromata ottenuta, poichè, come chiaramente appare, durante l'azione del bromo la materia soffrì una forte ossidazione con sostituzione di bromo e perdita di carbonio per il distacco di composti assai più semplici, solubili nell'acqua, la cui perdita veniva largamente compensata dal peso di ossigeno assorbito.

Della parte di materia insolubile nell' alcool gr. 25 allo stato pastoso, corrispondenti a gr. 1 di materia secca vennero trattati con acqua di bromo nelle stesse condizioni che la precedente solubile in alcool.

Il prodotto ottenuto, di colore giallo bruno, più cupo del precedente, fu pure raccolto, lavato e seccato nella medesima ma-

niera, e pesò grammi 1,8 per cui ebbe un aumento di circa il 44,5 % riferito alla materia bromata ottenuta.

Determinatovi il bromo si trovò essere:

sostanza gr. 0,5400.

$AgNO_3$ $^n/_{10}$ occorso in tutto	cc.	43,0
„ „ corrisp. alla calce impiegata.	„	10,4
„ „ „ al solo bromo	cc.	32,6

che equivale a 48,30 di bromo % nella sostaaza.

Eseguitane l'analisi elementare riguardo al C ed all' H come per la materia bromata precedente se ne ebbe la composizione centesimale seguente:

sostanza gr. 0,3353;	H_2O trovata gr. 0,0550.	H = 1,83 %
	CO_2 „ „ 0,2666.	C = 21,69 „
		Br = 48,30 „
		O = 28,18 „

essendo come fu visto:

H = 4,18 %
C = 67,79 „
O = 28,03 „

la composizione centesimale della materia da cui deriva.

Cosicchè, come si vede, valgono anche per questo composto bromato le considerazioni effettuate sul precedente con la differenza che in questo secondo prodotto bromato l' ossidazione dovette essere più profonda e la perdita di carbonio maggiore.

Ma da tutte queste composizioni centesimali, non conviene per ora trarre delle formole, sia pure brute, poichè tanto per le materie umiche quanto per i derivati bromati, essendo assai incerta la purezza, mentre secondo ogni probabilità si tratta di miscugli di due o più sostanze diverse, ogni tentativo per volere trarre delle formole chimiche sembrami del tutto arbitrario e di ben poco valore.

Approfittando della proprietà che tanto le materie bruno-nere, quanto i loro derivati bromati hanno di sciogliersi sì nel fenolo

che nell'acetofenone, non per i valori numerici, che d'ordinario servono, ma solo per dati di semplice comparazione fra le materie stesse, volli ricorrere alla crioscopia impiegando appunto come solventi il fenolo e l'acetofenone.

La materia umica solubile nell'alcool sciolta in fenolo dava i seguenti risultati:

I. fenolo (K = 72) gr. 15,208
sostanza . . . „ 0,0976
concentrazione $^0/_0$ = P = 0,6417
abbass. trovato = Δ = $0^0,21$

da cui per la nota formola:

$$m = K \frac{P}{\Delta}$$

avremo:

$$m = 72 \frac{0,6417}{0^0,21} = 220,0$$

II. fenolo c. s.
sostanza gr. 0,1661
P = 1,0922
Δ = $0^0,40$

$$m = 72 \frac{1,0922}{0^0,40} = 196,5$$

I. acetofenone (K 56,5) [1] = gr. 14,092
sostanza gr. 0,0710
P = 0,5039
Δ = $0,^0 15$

$$m = 56,5 \frac{0,5039}{0^0,15} = 190,0$$

Tale comportamento denota un peso molecolare medio oscillante intorno al 200.

[1] Garelli e Montanari, Gazz. chim. 1894.

La materia bromata, derivata da questa precedente, sperimentata in soluzione acetofenonica diede:

acetofenone gr. 12,430
sostanza „ 0,0903
P = 0,7264
Δ = 0°,15

$$m = 56,5 \frac{0,7264}{0^0,15} = \underline{273,6}$$

Anche la materia nera insolubile nell'alcool tentata crioscopicamente dava quanto segue:

fenolo gr. 10,780
sostanza „ 0,0932
P = 0,8639
Δ = 0°,28

$$m = 72 \frac{0,8639}{0^0,28} = \underline{221,1}$$

Acetofenone gr. 12,090
sostanza „ 0,0595

Ma questa non si sciolse completamente, per cui aggiunsi ancora gr. 6,970 di acetofenone, avendosi:

P = 0,3121
Δ = 0°,11

$$m = 56,5 \frac{0,3121}{0^0,11} = \underline{160,3}$$

ma tracce della sostanza sembrando ancora indisciolte, tale cifra è poco attendibile.

E per il composto bromato da questa materia bruno-nera derivante:

I. acetofenone gr. 10,820
sostanza „ 0,2665
P = 2,4630
Δ = 0°,395

$$m = 56,5 \frac{2,4650}{0^0,395} = 352,3$$

II. acetofenone c. s.
sostanza gr. 0,3967
P = 3,6663
Δ = 0°,61

$$m = 56,5 \frac{3,6663}{0^0,61} = 340,0$$

La sola considerazione, che per ora si possa trarre da questi dati crioscopici deriva dal confronto fra i numeri ottenuti mediante la saturazione della materia umica, e quelli ottenuti crioscopicamente; sembra così che un H acido sia contenuto ogni due diverse molecole del complesso della materia nera, giacchè mentre crioscopicamente si sono avute delle cifre oscillanti intorno al 200, con la saturazione invece si ebbero numeri che stanno intorno al 400.

Quanto ai dati crioscopici ottenuti dalle materie bromate essi sono, per più di una ragione, assai incerti, nè conviene per ora fermarvisi punto.

Degno di nota è che tali materie bromate, trattate con carbonato sodico a caldo mettono in libertà del bromoformio, che si avverte all'odore. Sarà bene in seguito determinare quale parte del bromo combinato alla materia umica goda di questa proprietà.

Dall'insieme di quanto è sopra esposto non è ancora possibile trarre conseguenze nette e precise. Questo per altro sembra certo che dette materie siano costituite da due o più corpi diversi.

Quanto alla intima ragione del fatto per cui fin da principio con operazioni dello stesse genere ebbi materie contenenti non uguali quantità di carbonio, essa, oltre a quanto è sopra detto, sta forse anche in questo che analogamente a ciò che succede per l'acido sacculmico e la sacculmina [1] pure in questo caso la

[1] F. Sestini, l. c.

materia, che prima si forma per azione del cloruro di zinco sull' anidride acetica è molto probabilmente quella di un composto contenente minor numero di ossidrili, che non l' acido umico, in certo modo l' anidride di questo, il quale solo dopo operazioni inducenti, a seconda del differente modo di operare e delle diverse temperature, una più o meno avanzata idratazione od idrolisi, viene portato all' analisi elementare. Infatti nella seconda prova l'azione della soda caustica dissolvente la materia bruno-nera di prima precipitazione ebbe luogo quasi a freddo, invece che a caldo. Oltre a ciò una differenza si deve pure avere anche a seconda che si impiegò soda caustica o carbonato sodico, come si può dedurre dalla prova eseguita in tubi saldati, di cui una parte della materia non si sciolse dapprima in solo carbonato sodico, mentre poi vi si scioglieva dopo aver subita l' azione più energicamente idrolitica della soda caustica diluita, pur rimanendo più ricca di carbonio. Tutto ciò ci conduce anche a rinvenire la probabile ragione della grande importanza, che la temperatura di essiccazione esercita sopra dette materie in quanto che per temperature diverse sarà più o meno facile, più o meno pronta la perdita di ossidrili (fatta eccezione di qualche caso, in cui si può perdere [1] acido formico o acido acetico) restando una materia sempre più ricca in carbonio, meno solubile in tutti i solventi, e che torna ad acquistare le proprietà del corpo maggiormente ossidrilato dopo trattamento con alcali diluiti o anche con i carbonati alcalini; sicchè l'azione di questi sulla materia bruno-nera secca non sarebbe quella di una semplice salificazione, ma anche di una idratazione o di una idrolisi vera e propria.

Qualche cosa di simile deve succedere per i flobafeni e per quei corpi, che, come la materia colorante dell' uva [2] hanno una più o meno stretta probabile relazione con essi.

Ed anche può spiegarsi il fatto che, come si è veduto, la materia bruno-nera per il ripetersi di successive e molte operazioni di ridisciogliere con alcali e riprecipitare con acido cloridrico finisca, entro certi limiti e più facilmente in quei casi, in cui la materia è allo stato della massima idratazione compatibile con lo stato

[1] F. Sestini, l. c.

[2] L. Sostegni.

secco a temperatura ordinaria, per arricchire di carbonio, in causa che alcune parti ulteriormente idrolizzate passano probabilmente allo stato solubile nell'acqua anche acidificata, del che può essere indizio il colorarsi in giallognolo del liquido acido, con cui pertanto dette parti solubili verrebbero eliminate.

E ad ogni modo è da sperare che insistendo nello studio di tali materie, tenendo conto del poco che si è potuto sino ad ora osservare ed operando sopra quantità maggiori di prodotti, che perciò meglio si potranno purificare, sia possibile, come è avvenuto per altri corpi colloidi, ottenerle anche allo stato cristallino, rendendone così più facile la separazione de' componenti e più sicuro l'esame.

Laboratorio di Chimica Agraria della R. Università di Pisa. 6 agosto 1901.

Sopra una pretesa preparazione dell'alcool acetolico;

di G. B. SIMONCINI.

(*Giunta il 20 agosto 1901*)

Emmerling e Wagner [1], studiando l'azione dell'ossido d'argento umido sul monobromoacetone, oltre a prodotti di ossidazione di natura acida, non ben definita, ottennero anche soluzioni acquose, fortemente riducenti, che ritennero dovessero contenere probabilmente alcool acetolico.

Da queste però non poterono isolare la detta sostanza, ma invece miscugli oleosi, difficilmente deacquificabili, a composizione non costante, le cui analisi avrebbero condotto alle formule, poco definite:

$$C_3H_8O_2 + xH_2O \text{ e } C_3H_6O + xH_2O.$$

Allo scopo di confrontare tali composti col corpo $C_6H_8O_2$, preparato da Peratoner e Leonardi [2] e descritto come prodotto di

[1] Annalen, **204**, 27.
[2] Gazzetta Chim. ital., t. XXX, parte 1ª, 565.

condensazione dell'acetolo, ho ripetuto la preparazione di Emmerling e Wagner, modificando lievemente le condizioni di esperienza.

Però ho potuto constatare che, mentre le sostanze oleose descritte dai prelodati autori sono di natura aldeidica, l'acetolo non si ottiene mai e che le proprietà riducenti delle soluzioni acquose, attribuite da Emmerling e Wagner alla presenza di questo corpo provengono molto probabilmente da tali sostanze aldeidiche disciolte.

Il monobromoacetone necessario venne preparato col metodo descritto da Emmerling e Wagner. Esso bolliva nel vuoto (40 mm. di pressione) fra 72° e 77°.

La reazione tra il monobromoacetone e l'ossido d'argento umido venne lasciata compire in 48 ore.

Siccome è oggi saputo che l'alcool acetolico si altera in presenza del cloruro di calcio, delle basi ed un po' anche in presenza dei carbonati, credetti opportuno modificare il metodo d'estrazione, seguito dai citati sperimentatori, nel modo seguente: Il liquido acquoso, separato alla pompa dal residuo semisolido e distillato cautamente, veniva dapprima saturato con solfato ammonico e poscia dibattuto a più riprese con cloroformio.

Le soluzioni acquose venivano impiegate per la ricerca dell'alcool acetolico.

E, sapendo che la presenza dell'alcool acetolico nelle sue soluzioni acquose è rivelata con estrema facilità, dall'azione della fenilidrazina (Laubmann [1], Perkin [2]), la quale fornisce in un primo tempo l'idrazone liquido e poi l'osazone, ben cristallizzato e fondente a 145°, così le soluzioni acquose sopra indicate, vennero trattate con una soluzione di acetato di fenilidrazina. L'idrazone liquido formatosi, riscaldato in tubo chiuso per 8 ore a 110°, con nuovo eccesso di reattivo, non diede traccia di osazone, escludendo così la presenza dell'alcool acetolico.

L'idrazone liquido, ottenuto, è molto simile agli idrazoni liquidi

(1) Annalen, 242, 244-248.
(2) Journ. of. the Chem. Soc. 59, 786.

dei prodotti oleosi, descritti più sotto, per cui è da conchiudersi che il cloroformio non potè asportare dalle acque tutte le sostanze oleose, le quali del resto sono un po' solubili in acqua.

La soluzione cloroformica, ricavata per estrazione dalle soluzioni acquose, destinate alla ricerca dell'acetolo, costituiva un liquido denso, di color rosso-scuro, il quale dopo di essere sottoposto ad una lunga ed accurata deacquificazione mercè solfato sodico anidro, eliminato il solvente, veniva distillato frazionatamente nel vuoto.

Nelle numerose preparazioni fatte non si ebbero mai risultati eguali, nè tampoco un prodotto unico a punto di ebollizione costante; ma invece miscugli che distillavano alla pressione di 40 mm. fra limiti di temperatura abbastanza estesi (45-120°), costituiti da olii gialli, dotati di forte potere riducente, a reazione leggermente acida, contenenti ancora bromo e tracce d'acqua.

Qualsiasi tentativo diretto ad eliminare completamente il bromo e l'acqua, riuscì infruttuoso.

Allo scopo poi di togliere i prodotti a reazione acida, nelle successive preparazioni la sostanza oleosa, estratta dalle soluzioni acquose a mezzo del cloroformio, prima di essere sottoposta alla deacquificazione, veniva dibattuta con una soluzione concentrata di carbonato potassico e poscia, separata da essa, lavata rapidamente e ripetutamente con acqua.

Con questo trattamento l'olio veniva a perdere la sua reazione acida; i risultati però delle analisi non vennero a subire alcuna modificazione.

Ora dalle numerose analisi risulta che si possono formare 3 tipi di composti, come può rilevarsi più sotto.

È però opportuno notare che anche i prodotti di composizione molto vicina, ma provenienti da varie preparazioni, non aveano punti di ebollizione uguali.

Dò qui alcune di queste determinazioni:

1° *tipo.*

Porzione	45-50°	—	83-89°
Carbonio	38, 45	—	39, 11
Idrogeno	8, 56	—	7, 85

2° *tipo.*

Porzione	58-60° —	100-110° —	110-120°
Carbonio	55, 75	54, 63	55, 30
Idrogeno	10, 90	9, 55	10, 34

3° *tipo.*

Porzione	78-81° —	82-85° —	90-100°
Carbonio	61, 34	60, 13	61, 04
Idrogeno	10, 28	10, 89	10, 38

Non essendo i numeri dei singoli tipi surriferiti perfettamente corrispondenti fra loro (causa l'inevitabile impurezza dei prodotti), così è difficile trarre conclusioni indiscusse sulla formula da attribuire ai prodotti esaminati: Tuttavia, calcolando sulla media, coa molta probabilità i 3 tipi si dovranno avvicinare nella composizione alle formule:

$$CH_2O \qquad C_2H_4O \qquad C_3H_6O$$

per le quali si calcola:

Carbonio	40,00	54,54	62,00
Idrogeno	6,66	9,09	10,34

Che però queste formolo non sono semplici risulta dalle determinazioni crioscopiche in soluzione acetica, le quali fornirono numeri corrispondenti ai seguenti polimeri:

$$(CH_2O)_3 \qquad (C_2H_4O)_2 \qquad (C_3H_6O)_2$$

I primi due tipi di composti comprenderebbero quindi polimeri dell'aldeide formica ed acetica, il terzo tipo sarebbe difficile definirlo, conducendo ad un polimero dell'acetone.

La natura aldeidica dei primi due tipi di prodotti è stata dimostrata anche con la reazione di Rimini [1], mediante cioè l'acido *benzolsolfoidrossammico.*

[1] Gazz. chim. XXI, 2ª, 84. Rendiconto della R. Accademia dei Lincei 1901. Estr. dal vol. 1°, serie 5ª, fasc. 9.

Alla soluzione alcoolica dell'olio si aggiunse un po' del reattivo, e dell' idrato potassico. Eliminato a bagno-maria l' alcool ed aggiunto cloruro ferrico, si ebbe dopo acidificazione una colorazione rosso-violetta, caratteristica dell'acido idrossammico dell'aldeide.

La stessa reazione invece riuscì negativa coi prodotti del terzo tipo.

La *fenilidrazina* trasforma questi olii in idrazoni liquidi, i quali non si alterano ulteriormente per l' azione prolungata di eccesso di reattivo. (Non dànno osazoni).

Per l'azione del cloridrato di *semicarbazide* si ebbero semicarbazoni cristallini, che lavati con acqua ed essiccati vennero sottoposti ad analisi.

Anche i numeri ricavati in queste determinazioni non corrispondono esattamente ad alcuno di quelli calcolati; vi è costantemente eccesso di azoto; ma sarebbe difficile calcolare formole diverse da quelle riportate.

Considerando poi l'esperienze di Thiele [1] sull' aldeide formica è solo con la massima riserva che considero tali prodotti come semicarbazoni.

Semicarbazoni.

Dal 1° tipo di composti.	*Azoto*	49,69—49,85—50,00	P.f. 250°
Dal 2° tipo.		43,59—43,70	P.f. 220°

mentre per i derivati corrispondenti dell' aldeide formica ed acetica si calcolano:

$(CH_2)N_3H_3CO$	Azoto	48,27
$(C_2H_4)N_3H_3CO$	»	41,59

Tenendo conto di questi risultati approssimativi si deve abbandonare anche l' idea che il precitato polimero dell' aldeide acetica, bollente fra 100-120° possa essere l' aldolo, il cui punto di ebollizione nel vuoto è 95-105°, dappoichè avrebbesi dovuto ottenere un semicarbazone assai più povero in azoto; tranne che non

[1] Annalen, **303**, 91.

si voglia ammettere che durante la reazione con la semicarbazide sia avvenuta di nuovo scissione dell' aldolo. Nè a quanto sappia esistono esperienze in proposito.

Risulta adunque da queste esperienze che l'azione dell'ossido di argento umido sul monobromoacetone è ancora assai più complessa di quello che credevano Emmerling e Wagner.

Alcool acetolico non se ne forma affatto, o almeno se per un istante si forma, viene subito trasformato ulteriormente per l' azione ossidante dell'ossido d'argento.

Si ottengono invece miscugli, difficilmente separabili, di olii riducenti, di natura aldeidica, e le proprietà riducenti delle soluzioni acquose, da cui nulla più si estrae, non sono dovute quindi all'alcool acetolico, ma molto probabilmente a residui dei prodotti aldeidici disciolti.

Di quali natura siano questi ultimi con sicurezza non si può dire; ma ammettendo che i prodotti analizzati siano veramente aldeidi formica ed acetica polimero, la spiegazione della loro genesi si troverebbe nella facile ossidabilità dell'alcool acetolico formatosi in un primo stadio della reazione,

$$CH_3 . CO \vdots . CH_2OH$$

Non sono neppure riuscito a rinvenire traccia di un prodotto di condensazione dell' alcool acetolico o di un suo osazone, simili a quelli descritti da Peratoner e Leonardi per il prodotto $C_6H_8O_2$, per cui la supposizione di questi autori, che potesse nella reazione di Emmerling e Wagner forse formarsi quest'ultimo corpo, non ha fondamento.

Palermo — R. Università, Istituto di Chimica Generale — Agosto 1901.

Soluzioni sature di sali di serie analoghe;

nota del Dott. CARLO ROSSI.

(*Giunta il 13 agosto 1901*).

Una serie di sali analoghi è costituita da sali aventi un ione comune e l'altro ione analogo nel senso del sistema periodico. Così, una serie di tali sali sarebbe data dai cloruri di Ba, Sr, Ca, o dai bromuri ecc. ecc.

Confrontando i coefficenti di solubilità dei sali di tali serie (per coefficente di solubilità intendo la quantità di sostanza in grammi che si scioglie ad una data temperatura in cento grammi d'acqua) ho trovato che il rapporto fra i pesi molecolari di due sali è multiplo del rapporto fra i corrispondenti coefficenti di solubilità ad una stessa temperatura.

Questa temperatura è costante per le coppie possibili dei sali d'una serie, ma varia da serie a serie. Pei cloruri di bario, stronzio, e calico questa relazione sussiste alla temperatura di 20° C.

Peso molecolare del	$BaCl_2$	208
" " "	$SrCl_2$	158
" " "	$CaCl_2$	111

Coefficente di solubilità a 20° del	$BaCl_2$ (1)	35,7
" " "	$SnCl_2$	53,9
" " "	$CaCl_2$	74,01

Rapporto fra i pesi molecolari del $BaCl_2$ e $SrCl_2$ = 1,318.
Rapporto fra i loro coefficenti di solubilità 0,66.

Cioè il rapporto fra i pesi molecolari è multiplo secondo 2 del rapporto fra i coefficenti

$$0,66 \times 2 = 1,32 \qquad \text{differenza} + 0,01$$

(1) Landolt und Börnstein — Physikalisch-Chemische Tabellen.
Biederman, Kalender chemiker 1901.

Analogamente per la coppia $BaCl_2 - CaCl_2$ si ha:

rapporto fra i pesi molecolari	1,87
„ „ coefficienti solubilità	0,482

Il primo rapporto è multiplo secondo quattro del secondo

$$0{,}482 \times 4 = 1{,}928 \qquad \text{differenza} + 0{,}048$$

Alla stessa conclusione si arriva considerando la coppia $SrCl_2 - CaCl_2$

Rapporto fra i pesi molecolari	1,42
„ „ coefficenti	0,72

I due rapporti sono multipli secondo due

$$0{,}72 \times 2 = 1{,}44 \qquad \text{differenza} + 0{,}02$$

La relazione vista sussiste per tutte le serie di sali analoghi delle quali ho trovato i dati sulle solubilità e sono quella dei bromuri, e nitrati dei metalli alcalini terrosi, e dei cloruri, bromuri, ioduri di litio e potassio. Il sodio che nel sistema del Mendelieff appartiene alla seconda metà del primo gruppo, e non è quindi perfettamente analogo al K e al Li non presenta la relazione vista nelle soluzioni sature dei suoi sali in rapporto a quelle del K e Li.

Riassumo nella seguente tabella i dati relativi.

SERIE DI SALI	Coppia della serie che si considera	Peso molecolare	Coefficente di solubilità	Rapporto fra i P. M. I	Rapporto fra i C. S. II	Il I rapporto è multiplo del II secondo	Differenza
Bromuri alcalini torrosi . .	$BaBr_2$ $SrBr_2$	297,32 247,52	98,03 87,71 (1)	1,201	1,117	1	0,034
" " "	$BaBr_2$ $CaBr_2$	297,32 199,92	98,03 125 (1)	1,417	0,784	2	0,081
" " "	$SrBr_2$ $CaBr_2$	247,52 199,92	87,71 125 (1)	1,238	0,701	2	0,168
Nitrati alcalini terrosi. . .	$Ba(NO_3)_2$ $Sr(NO_3)_2$	261,4 211,6	9,2 (2) 70,8	1,235	0,1256	10	0,021
Cloruri alcalini	KCl LiCl	74,5 42,47	29,2 (3) 63,6	1,75	0,45	4	0,05
Bromuri alcalini	KBr LiBr	119 87 (4)	53,48 143	1,368	0,373	4	0,124
Ioduri alcalini	KJ LiJ	166 134 (5)	209 476	1,23	0,43	3	0,06
Solfati di cobalto e nikel.	$CoSO_4$ $NiSO_4$	155,06 154,76 (6)	60,4 57,2	1,001	1,055	1	0,054

(1) Kremers, Annalen der Physic. und chemie. I coefficenti di solubilità sono alla temperatura di 10 C°. (2) Landelt und Bidenstein a 10° C.
(3) Mendélieff a 0°. (4) Biedermann chem. Kalender a 0° (5) Idem a 100°. (6) Idem a 60°.

Ho considerato in tutti i casi i sali anidri e non coll'acqua di cristallizzazione, perchè non v'è nessuna ragione per credere che le combinazioni dei sali coll'acqua di cristallizzazione esistano nelle soluzioni che servono a prepararli. Le soluzioni soprasature lo provano. Il solfato di rame cristallizza ordinariamente con 5 molecole d'acqua. Se aggiungo alla sua soluzione un cristallo di $CaSO_4$, 5 H_2O, esso cristallizza tutto con 5 molecole. Aggiungendo invece un cristallo di solfato di ferro $FeSO_4$, 7 H_2O il solfato di rame cristallizza tutto con 7 molecole (Lecog de Boisbundran). È evidente che nè il sale a 5 molecole nè quello a 7 preesistevano nella soluzione.

Inoltre a secondo della temperatura alla quale si fa la cristallizzazione uno stesso corpo può depositarsi con o senza acqua. Così il cloruro di sodio cristallizza senza acqua alla temperatura ordinaria, mentre che a —5 i cristalli contengono 38 $^0/_0$ d'acqua. I cristalli d'una stessa sostanza che si depositano a varie temperature possono contenere delle quantità variabili d'acqua. Esempio la Na_2CO_3 che da 5 differenti combinazioni coll'acqua tutte solide e che differiscono fra di loro anche per la forma dei cristalli.

Come non si può ammettere la presenza nelle soluzioni del ghiaccio e del vapor d'acqua nel loro stato ordinario — e che tuttavia possono ottenersi da qualsiasi soluzione — così non vi è nessuna ragione per credere che le combinazioni dei sali nell'acqua di cristallizzazione preesistono nelle soluzioni che servono a prepararli.

Dall'esame dei dati esposti risulta che il rapporto fra i pesi molecolari è eguale (multiplo secondo 1) oppure multiplo secondo numeri semplici del rapporto fra i coefficenti di solubilità di due sali di una serie analoga presi alla stessa temperatura.

Nel primo caso le soluzioni sature sono equimolecolari.

Nel secondo, evidentemente, il rapporto fra il numero delle molecole corrispondenti al coefficente di solubilità è eguale a quel numero secondo il quale i due rapporti sono multipli fra di loro.

Perciò le soluzioni sature dei sali d'una serie analoga sono ad una stessa ed unica temperatura costituite secondo questi due tipi:

I) *Soluzioni equimolecolari.*

II) *Vi è un rapporto semplice fra il numero delle molecole dei varii sali che si sciolgono nello stesso numero di molecole d'acqua.*

Se si calcola ora la quantità d'acqua necessaria per sciogliere, alla temperatura alla quale sussiste la nota relazione, il grammo-molecola dei varii sali d'una serie, si ritroveranno fra il numero delle molecole corrispondenti a queste diverse quantità d'acqua le stesse relazioni numeriche che abbiamo visto sussistere fra il numero delle molecole dei varii sali che si sciolgono nella stessa quantità d'acqua.

Alla temperatura di 20° C. si ha che le soluzioni molecolari dei tre cloruri di Ba, Sr, Ca, sono così costituite

1 molecola $BaCl_2$ in 32 molecole d'acqua
1 „ $SrCl_2$ „ 16 „ „
1 „ $CaCl_2$ „ 8 „ „

Queste diverse quantità d'acqua stanno fra di loro come 1 : 2 : 4, identicamente il rapporto per il numero delle molecole dei sali che saturano la stessa quantità d'acqua è 1 : 2 : 4.

Analogamente per i tre bromuri si trova

1 molecola $BaBr_2$ in 16 molecole H_2O
1 „ SrB_2 „ 16 „ H_2O
1 „ $CaBr_2$ „ 8 „ H_2O

cioè è come 1 : 1 : 0,5 come nei rapporti visti; per i nitrati

1 mol. $Ba(NO_3)_2$ in 15,7 molecole H_2O
1 „ $Sr(NO_3)_2$ „ 15,7 „ H_2O

Il rapporto fra i P. M. era appunto multiplo di 10 del rapporto dei coefficenti.

Analogamente per i sali alcalini si ha

1 mol. KBr in 12 molecole H_2O
1 „ LiBr „ 3 „ H_2O

multipli secondo quattro come dal rapporto della tabella; e

1 mol. KJ in 4,2 H_2O
1 „ LiJ „ 1,4 H_2O

multipli pare secondo tre.

Sostituendo ai coefficenti di solubilità espressi in grammi ed al peso molecolare i corrispondenti volumi, ottenuti dividendo i pesi per le densità si ritrovano le stesse relazioni: cioè il rapporto fra i volumi molecolari è multiplo del rapporto fra i volumi dei coefficenti di solubilità.

Questo allo stato solido prima che avvenga la soluzione

	Volumi molecolari	Volumi dei coefficenti
$BaCl_2$	54,2	9,27
$SrCl_2$	51,7	17,61
$CaCl_2$	50,09	33,39

	Rapporto fra i volumi molecolari	Rapporto fra i volumi dei coefficenti di solubilità
$BaCl_2$ / $SrCl_2$	1,04	0,52
$BaCl_2$ / $CaCl_2$	1,08	0,27
$SrCl_2$ / $CaCl_2$	1,03	0,52

I primi rapporti sono multipli dei secondi secondo i numeri semplici 2; 4; 2. Ma la soluzione ha luogo con contrazione di volume, il volume della soluzione satura è minore della somma del volume del solvente e di quello del sale disciolto.

Determinando i volumi in soluzione dei coefficenti di solubilità (ottenuti facendo la differenza fra il volume primitivo del solvente e quello della soluzione) si trova che questi volumi stanno fra di loro in un rapporto semplice e precisamente secondo i numeri secondo i quali il rapporto fra i volumi molecolari sono multipli del rapporto fra i volumi dei coefficenti allo stato solido, vale a dire prima della soluzione. Cioè ad es. il volume del coefficente sciolto del $SrCl_2$ è doppio di quello del $BaCl_2$. Da esperienze eseguite nel laboratorio di fisica dell' Università di Torino, per cor-

tese consenso dell'egregio prof. Naccari, mi risulta che il volume a 20 della soluzione satura di $BaCl_2$ (determinato mediante la densità) relativamente all'acqua = 1 a 4^0 è 105,53 e quello della soluzione di $SrCl_2$ = 111,10. Il volume del coefficente di $BaCl_2$ in soluzione è quindi = 5,53, quello del $SrCl_2$ è = 11,10. Dalla relazione fra il rapporto dei pesi molecolari e quello dei coefficenti si deduce teoricamente che le frazioni dei pesi molecolari, presi come unità, corrispondenti ai coefficenti stanno fra di loro secondo gli stessi numeri semplici già trovati. Così il coefficente del $SrCl_2$ è $\frac{1}{2,931}$ del suo peso molecolare, quello del $BaCl_2$ un $\frac{1}{5,826}$, cioè multipli secondo 2 l'uno dell'altro. Ciò premesso si vede chiaramente come risalendo dai volumi del coefficente al volume molecolare si troveranno dei valori eguali e precisamente.

Volume molecolare in soluzione satura

a 20^0 del $BaCl_2$ = 32,01

„ del $SrCl_2$ = 32,53

Numeri dello stesso ordine; vale a dire che il volume molecolare di soluzioni sature di sali di serie analoghe, ad una certa temperatura, è una costante.

Che cosa esprimono queste relazioni? Esse ci dicono che le soluzioni sature dei sali di serie analoghe presentano, ad una certa temperatura, la costituzione delle vere combinazioni chimiche.

Chiamo le soluzioni a questa temperatura in istato corrispondente, e considero i sali d'una stessa serie come una sola ed unica funzione chimica. Si ricordi ch'essi hanno un ione comune e l'altro analogo nel senso del sistema periodico. Questa funzione chimica è paragonabile ad un elemento a valenza variabile.

Ammesso questo la relazione trovata diventa l'espressione della legge delle proporzioni definite e multiple. Infatti una volta la nostra funzione si combina con x, un'altra volta con $2\,x$, o con $3\,x$, molecole d'acqua. Analogamente considerando i volumi. Fra tutte queste quantità v'è un rapporto molto semplice. Vale a dire $9' : 9''$ indicando $9'$ e $9''$ le quantità di sostanza che entrano in reazione come 1 : 2..... 2 : 3..... 3 : 4.

Come per gli elementi a valenza variabile, questa varia a seconda delle condizioni particolari nelle quali li collochiamo, così per i sali d'una stessa serie la valenza maggiore spetta al sale a

peso molecolare più elevato. Nei tre cloruri di Ba, Sr, Ca, il primo che ha peso molecolare maggiore si scioglie in un maggior numero di molecole d'acqua.

Le soluzioni sature di sali di serie analoghe, in istato corrispondente sono combinazioni chimiche definite, liquide, facilmente dissociabili. La liquidità è dovuta non all'acqua ma all'influenza reciproca del solvente e del sale disciolto. Una soluzione di cloruro di calcio infatti può rimanere a —50, temperatura alla quale ambedue i componenti sono allo stato solido. Come tutte le combinazioni chimiche si decompongono sotto l'influenza d'una elevazione della temperatura, così le soluzioni sature in istato corrispondente, colla differenza che per quest'ultime basta una variazione minima di temperatura. Considerando il sistema

$$\text{acqua} + \text{sale} \rightleftharpoons \text{soluzione satura}$$

ci possiamo spiegare facilmente come avvenga la cosa. Alla temperatura dello stato corrispondente l'equilibrio dinamico è raggiunto ed il sistema ci presenta la costituzione chimica vista. Variando la temperatura, innalzando ad esempio, la tensione termica di soluzione è superata da quella di dissociazione e la reazione va da sinistra a destra, e se del sale solido è presente, esso si discioglie, fino a ristabilire l'equilibrio fra la tensione termica di soluzione e la tensione di dissociazione.

È interessante il confronto fra una soluzione satura in istato corrispondente ed una sostanza che si riposi in uno spazio chiuso, sia dell' NH_4Cl

$$NH_4Cl \rightleftharpoons NH_3 + HCl$$

Riscaldando esso si dissocia negli elementi a (HCl) e b (NH_3), il quoziente $\frac{m}{a \, . \, b}$ = costante, se m, a, b, esprimono i numeri delle molecole contenute in un dato volume ad es. 1 litro. Se nello spazio d'evaporazione si introduce uno dei prodotti della dissociazione è necessario che m aumenti perchè sussista l'eguaglianza $\frac{m}{a \, . \, b}$ = costante: cioè sussista una quantità maggiore d'inde-

composte molecole; il grado di dissociazione diminuisce, ma aumenta la pressione, come si sa dalla legge delle masse. Analogamente in una soluzione satura dissociata per l'aumento della temperatura. Essa scioglie del nuovo sale limitamente alla variazione di temperatura e alla natura del solvente e del sale. Ma aumenta la densità della soluzione e si ristabilisce l'equilibrio di saturazione e per quanto sale io introduca non posso più scioglierne. L'equilibrio si ristabilisce fra le molecole eterogenee combinate fra di loro ed i prodotti della loro decomposizione. Concludendo si può dire che le soluzioni sature di sali di serie analoghe sono costituite alla temperatura di stato corrispondente — perchè obbediscono alle stesse leggi — come le combinazioni chimiche definite a tutte le altre sono dei sistemi eterogenei in equilibrio chimico. La stabilità dei composti definiti fra il sale e l'acqua è minima nelle condizioni ordinarie.

Assorbimento dei gas in solventi organici ed in soluzioni di solventi organici;

nota di M. G. LEVI.

(Giunta il 20 agosto 1901).

I.

L'assorbimento dei gas nei diversi solventi era fino a poco tempo fa un argomento poco conosciuto e poco studiato. Si può dire che esistevano i soli dati sperimentali di Bunsen [1] il quale studiò l'assorbimento di molti gas in acqua ed in alcool etilico alle temperature comprese fra 0^0 e 20^0.

Ma i numeri dati dal Bunsen furono in seguito riconosciuti poco esatti ed alcuni adirittura sbagliati; gli errori dipendevano in parte dal metodo e dall'apparecchio adoperati ed in parte dall'impurezza dei gas esaminati: l'azoto ottenuto dall'aria liberata dell'ossigeno, dell'anidride carbonica e dell'ammoniaca; l'idrogeno preparato dallo zinco ed acido solforico e così via non erano naturalmente gas puri; infine poi l'aver il Bunsen ottenuto coefficienti d'assorbimento molto diversi per il gas metile e per l'idruro di etile che ora notoriamente costituiscono lo stesso idrocarburo C_2H_6 (etano) dimostrano ad evidenza l'inesattezza dei suoi numeri.

Basta, per convincersene dare un'occhiata alla seguente tabella dove sono raccolti i coefficienti d'assorbimento dati dal Bunsen per il metile e l'idruro d'etile a diverse temperature in acqua:

temp.	coeff. del metile (C_2H_6)	coeff. idruro d'etile (C_2H_6)
0^0	0,0871	0,0946
5	0,0720	0,0785
10	0,0599	0,0655
15	0,0508	0,0557
20	0,0447	0,0490

[1] Bunsen: Gasometrische Methoden, II Aufl. 1877, p. 192 e seg.

Come si vede, questi numeri sono assolutamente sbagliati. Dopo il Bunsen parecchi sperimentatori si proposero di rivedere i suoi dati per alcuni gas e, per oon citare che i principali, citerò i lavori di Müller (1), Lubarsch (2), Timofejew (3), Bohr e Bock (4), e Winkler (5). Alcuni di questi studiarono anche qualche assorbimento in alcool etilico ed in miscele di alcool ed acqua ma nessuno si propose di rivedere completamente i numeri di Bunsen e nessuno di studiare l'assorbimento in solventi organici diversi dall'alcool etilico. Solo il Winkler nelle sue ultime memorie si è proposto pare di rivedere tutti i numeri di Bunsen ed è certo che i suoi dati ottenuti con grande accuratezza riusciranno assai utili in tutti quei casi di analisi di gas e di altre operazioni in cui sia necessario conoscere un coefficiente d'assorbimento.

Quanto poi a lavori sull'assorbimento di gas in solventi organici diversi dall'alcool etilico fino a pochi mesi fa non ne esistevano si può dire affatto; per la letteratura vanno citati un lavoro di Woukuloff (6) sull'assorbimento di CO_2 nel solfuro di carbonio ed una piccola nota di Gniewosz e Walfisz (7) sull'assorbimento dei gas nel petrolio.

Quando io incominciai il presente lavoro, era mia intenzione di fare un'estesa serie di ricerche sulla solubilità di molti gas in molti solventi organici col doppio scopo di rivedere qualche numero di Bunsen per l'alcool etilico e portare così un utile contributo all'analisi dei gas e di vedere poi se e quali relazioni esistessero tra la costituzione e la natura dei solventi e la solubilità dei gas. Avevo intenzione di rivolgere specialmente le mie ricerche agli idrocarburi gassosi per quanto concerneva la revisione dei numeri di Bunsen ed ai gas più noti per quanto concerneva i solventi

(1) Müllar: Wied. Ann., voi. 37, p. 24, 1889.
(2) Lubarsch; „ 87, p. 524, 1889.
(3) Timofejew: Zeit. für phys. Che., vol. 6, p. 141, 1890.
(4) Bohr e Bock: Wied. Ann., vol. 44, p. 818, 1891.
Bohr „ 62, p. 644, 1897.
„ „ 68, 500, 1899.
„ Ann. der Phys., I, 244, 1900.
(5) Winkler: Ber. d. d. ehem. Ges., vol. 21, p. 2848, 1888; 22, 1764, 1899; 24, 89, 1891; 24, 8602, 1891; 34, 1408, 1901.
(6) Wonkoloff: C. R., 108, 674, 1889.
(7) Gniewosz e Walfisz: Zeit. für phys. Che. vol. I, p. 70, 1887.

organici. Disgraziatamente nel Giugno di quest'anno usciva un lavoro di G. Just [1] fatto nel laboratorio del prof. Ostwald sulla solubilità dei gas nei solventi organici e poco dopo nel Giugno stesso usciva una memoria di Winkler [2] sulla solubilità di alcuni gas nell'acqua; il Winkler si propone in essa di rivedere i numeri di Bunsen e comincia a studiare la solubilità auche degli idrocarburi proponendosi di completare le sue determinazioni eon altre memorie. G. Just invece studia la solubilità di CO_2 in 44 solventi e di CO, N ed H in 17 solventi organici; egli non giunge a conclusioni importanti, per il solo CO_2 pare che esista qualche relazione seriale qualitativa tra la solubilità e la costituzione dei solventi. In ogni modo con queste due memorie una parte dello scopo del mio lavoro era tolta: per fortuna io stavo studiando dei gas e dei solventi non studiati nè da Just nè da Winkler e quindi i dati sperimentali che darò sono tutti nuovi; di più come vedremo in seguito, mi restava da studiare l'assorbimento in soluzioni di solventi organici del quale nessuno si è ancora occupato.

L'apparecchio che io ho adoperato nelle mie determinazioni è presso a poco quello consigliato dall'Ostwald [3], solamente è ridotto alla sua espressione più semplice tanto che si può montare in brevissimo tempo in qualunque laboratorio; la fig. 1 lo riproduce schematicamente. L'apparecchio consiste di due parti essenziali: la buretta graduata A per il gas ed il recipiente d'assorbimento C. La buretta graduata è un semplice azotometro di Schiff della capacità di 100 cc. e diviso in quinti di cc.; il robinetto D continua in un capillare il quale è unito per mezzo della giuntura E ad un tubo a T; questo alla sua volta è unito all'appendice F per la quale si fa entrare il gas: la saldatura laterale G ha uno scopo speciale che vedremo più tardi. Al tubo a T è saldato un tubo capillare di piombo lungo circa 60 cm. e del diamotro interno di 3 mm. il quale si unisce infine col recipiente d'assorbimento C. Quest'ultimo si può considerare come una grossa

(1) G. Just: Zeit. für phys. Che. vol. 37, 342, 1901.
(2) Winkler: Ber. d. d. chem. Ges., vol. 34, 1408, 1901.
(3) Ostwald: Lehrbuch der all. Che. II Aofl I Bd. p. 615.

pipetta che porta superiormente un robinetto a tre vie ed inferiormente un robinetto comune ad una via. La buretta A è in co-

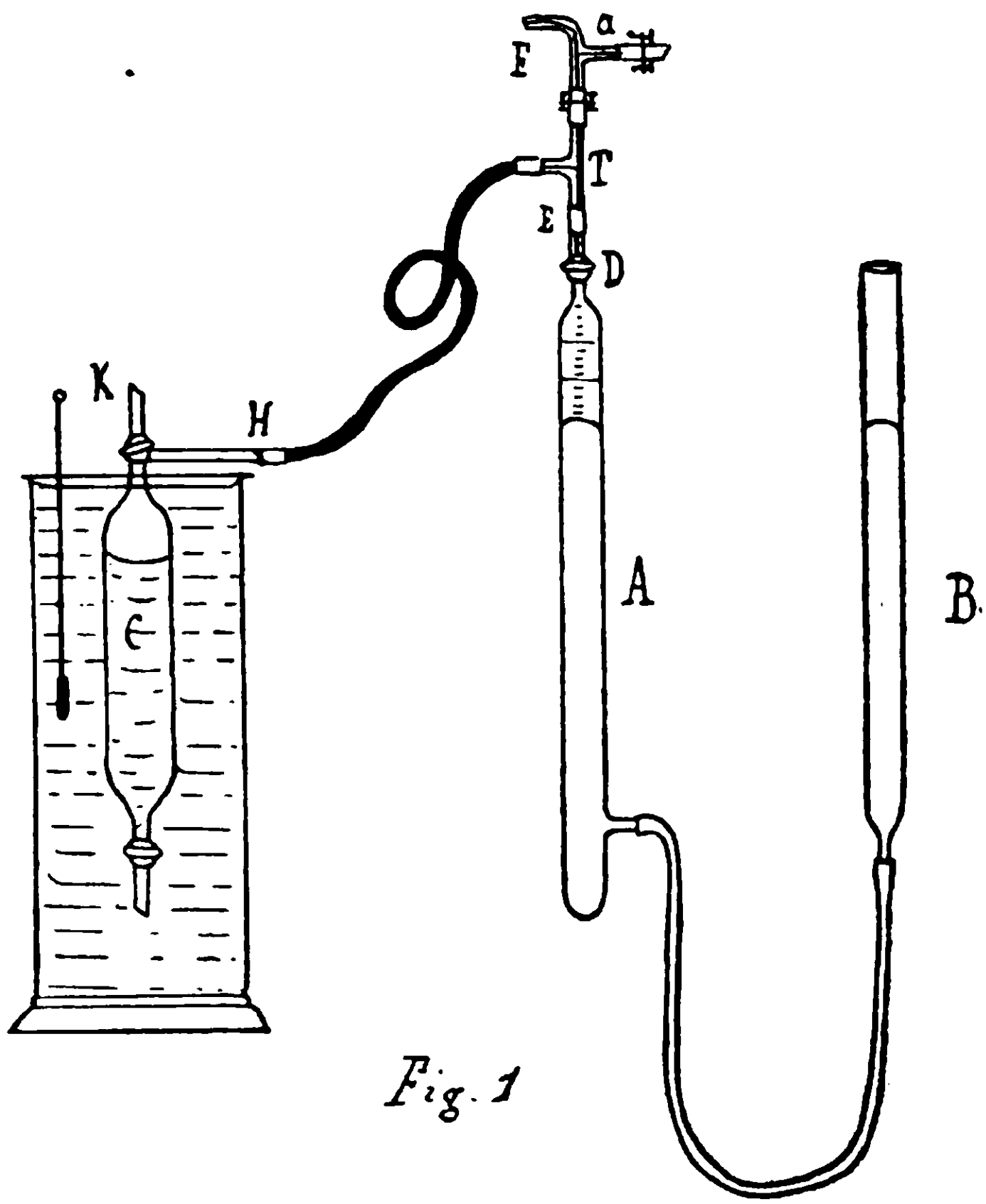


Fig. 1

municazione per mezzo d'una gomma con la canna B che serve da livellatore. Tutte le giunture dell'apparecchio sono fatte con pezzi di tubo di gomma da vuoto masticati e gli orli dei tubi congiunti combaciano sempre meno fra T ed F dove è necessaria una pinza: in tal modo, come è risultato anche da esperienze preliminari che ho fatto, la diffusione dei gas è completamente evitata o per lo meno è affatto trascurabile; i robinetti sono tutti a tenuta perfetta e ben ingrassati.

Prima di parlare del funzionamento dell'apparecchio è utile vedere quali sono i dati sperimentali necessari per avere il valore della solubilità. Secondo il Bunsen s'intende per coefficiente d'assorbimento β di un dato gas in un dato solvente il volume di gas ridotto a 0^0 e 760 mm. assorbito alla pressione ordinaria dall'unità di volume del solvente.

È facile quindi vedere che è

$$\beta = \frac{v}{V(1 + \alpha t)}$$

dove v è il volume di gas assorbito alla pressione p e alla temperatura t dal volume di liquido V; α è il solito coefficiente di dilatazione.

L'Ostwald ha proposto un'espressione più semplice della solubilità nella quale si evita la riduzione a 0^0 e 760 mm. Egli chiama *solubilità* il rapporto tra il volume del gas assorbito ad una certa pressione e temperatura ed il volume del liquido assorbente

$$l = \frac{v}{V}$$

Il significato dell'espressione è lo stesso di quello del Bunsen, solamente è evitata la riduzione a 0^0 e 760 mm.; tanto β che l sono indipendenti dalla pressione ma dipendono dalla natura delle sostanze e dalla temperatura. Evidentemente tra la *solubilità* di Ostwald ed il coefficiente di Bunsen esiste la relazione

$$\beta = \frac{l}{(1 + \alpha t)}$$

Io ho adottato l'espressione di Ostwald che è molto più comoda. Vediamo ora come procede l'esperienza: supponiamo che il recipiente C sia già pieno del solvente (che dev'esser stato prima completamente disaereato nel modo che vedremo) e che sia congiunto col capillare di piombo: si comincia dallo spingere il mercurio di A fino allo svolto del tubo a T e poi si chiude D e si abbassa B. Quindi si comincia a far passare il gas (che io tenevo raccolto in un gasometro) allo scopo di spostare tutta l'aria dal capillare e dagli altri tubi: a tale scopo si tiene prima aperta per un po' di tempo la pinzetta in G, poi la si chiude e si apre invece il robinetto a tre vie in modo che ci sia comunicazione tra H e K; in tal modo il gas da studiarsi entrando da F e uscendo da K lava tutto l'apparecchio; io facevo durare quest'operazione per 7-8 minuti in modo da esser sicuro che tutta l'aria venisse

cacciata. Il gas che entra da F dev'esser naturalmente purissimo e a tale scopo viene fatto passare su sostanze opportune ed inoltre dev'esser saturo dei vapori del solvente la cui tensione di vapore va poi introdotta in calcolo; vedremo subito come si raggiunge questo scopo. Quando si è sicuri che tutta l'aria è stata espulsa, si chiude il robinetto a tre vie e si apre il robinetto D; contemporaneamente si abbassa a poco a poco B e così il gas entra lentamente in A. Quando è entrato un volume di gas che si crede più che sufficiente all'esperienza, si fa cessare il passaggio di gas e si chiude molto accuratamente la pinza del tubo a T. Si mettono A e B allo stesso livello e si aspetta un certo tempo fino a che il gas della buretta abbia assunto la temperatura ambiente; questa mi veniva data da un termometro al decimo che tenevo sempre vicino alla buretta. Per mezzo di un cannocchiale si osservano a distanza le eventuali variazioni di volume del gas avendo cura in caso di mantenere sempre la pressione atmosferica e quando si è sicuri che il volume gassoso è costante se ne fa la lettura; contemporaneamente si legge la temperatura e la pressione ambiente. La mia buretta era divisa in quinti di cc. e coll'aiuto del cannocchiale io riuscivo ad apprezzare il ventesimo, il che è più che sufficiente. Fatta la lettura esattamente, si mette il gas sotto pressione per mezzo del livellatore, si apre il robinetto a tre vie mettendo la comunicazione tra H e C e si fa effluire a poco a poco dal robinetto inferiore un certo volume di liquido; nelle mie esperienze ho sempre fatti effluire 20 cc. che raccoglievo in un palloncino graduato. Man mano che il liquido esce da C, vi entra da A un corrispondente volume di gas il quale quindi viene a contatto col solvente. Finito l'efflusso del liquido, l'assorbimento comincia: per facilitarlo, bisogna ogni tanto agitare il solvente, il che si fa chiudendo prima il robinetto a tre vie e agitando fortemente il recipiente C; dopo l'agitazione si rimette la comunicazione tra C ed H e si vede il mercurio salire in A; ogni volta si livella prontamente la pressione e così si continua fino a che si arriva ad un punto in cui anche in seguito a ripetute agitazioni del solvente il mercurio non si muove affatto in A; quando si è sicuri che il livello del mercurio non si innalza assolutamente più, e questo si osserva sempre col cannocchiale, si fa la lettura del volume di gas restante. Se l'assorbimento è stato

fatto alla temperatura ambiente in modo che sia eguale la temperatura di C e di A, allora non ci sono correzioni da fare e la solubilità è data da

$$l = \frac{v_1 - (v_2 + V_0)}{V - V_0} = \frac{\text{vol. gas assorbito}}{\text{vol. liquido assorbente}} \quad (I)$$

dove: V è il volume del recipiente d'assorbimento che dev'essere esattamente noto.

V_0 il volume di solvente fatto uscire.

v_1 il volume primitivo di gas nella buretta.

v_2 „ finale „

È necessario naturalmente che la temperatura e la pressione barometrica sieno rimaste costanti durante l'esperienza; questo però succede quasi sempre perchè le esperienze non durano molto. Qualora si vogliano fare misure di solubilità a diverse temperature determinate, come si fa in generale e come appunto ho fatto io, allora il recipiente d'assorbimento si tiene immerso in un bagno alla temperatura voluta; io ho adoperato un grande cilindro pieno d'acqua di cui leggevo la temperatura con un termometro in decimi: in questi casi bisogna introdurre una correzione a meno che non si voglia tenere anche la buretta graduata alla temperatura del recipiente d'assorbimento il che è una cosa piuttosto noiosa. Infatti al volume V_0 di liquido fatto uscire dal recipiente d'assorbimento non corrisponde più un eguale volume V_0 di gas entrato, ma un volume che ridotto alle condizioni del gas che si trova nella buretta diventa

$$V^1_0 = V_0 \frac{p}{p_1} \cdot \frac{T_1}{T}$$

dove p e T sono la pressione e la temperatura assoluta relative al recipiente d'assorbimento, p_1 e T_1 quelle relative al gas della buretta. Inoltre p e p_1 sono date dalla pressione atmosferica diminuita delle tensioni di vapore del solvente f ed f_1 [1] le quali

[1] Abbiamo detto che il gas nella buretta dev' esser saturo dei vapori di solvente; l'Ostwald consiglia a tale scopo di tener sempre qualche goccia di solvente sul mercurio, ma

sono diverse se è diversa la temperatura, quindi l'espressione finale della formola (I) diventa

$$l = \frac{v_{\mathrm{I}} - \left(v_{\mathrm{II}} + \mathrm{V}_0 \frac{h - f}{h_{\mathrm{I}} - f_{\mathrm{I}}} \cdot \frac{273 + t_{\mathrm{I}}}{273 + t}\right)}{\mathrm{V} - \mathrm{V}_0} \quad (^1)$$

dove h e h_{I} sono le pressioni atmosferiche (supponendo che la pressione sia cambiata durante l'esperienza; in caso diverso è $h = h_{\mathrm{I}}$) e t, t_{I} le temperature lette nei termometri. Per f_{I} ed f_{I} io ho tenuto i valori che si trovano nelle tabelle Landolt-Börnstein.

A seconda della maggiore o minore solubilità dei gas che si studiano è necessario regolare la grandezza del recipiente d'assorbimento. Io ne ho costruiti tre e ho adoperato uno o l'altro a seconda dei casi; il volume di questi recipienti venne misurato pesandoli vuoti e poi pieni d'acqua a una temperatura media; riporto qui il loro volume:

I	II	III
cc. 170,93	cc. 156,40	cc. 46,54

Non ostante l'impiego di un apparecchio di piccola capacità come il III°, per l'etilene occorse sempre fare due introduzioni di gas nella buretta e a tale scopo venne appunto fatta l'appendice G dell'apparecchio: infatti quando occorre introdurre nuovo gas, si legge il volume rimanente, si chiude il robinetto a tre vie e il robinetto D e si fa uscire una corrente di gas dall'appendice G; una volta sicuri che l'aria è stata espulsa dagli apparecchi a depurazione che precedono, si chiude la pinza di G e aprendo la pinza tra G e T ed il robinetto D si fa entrare nuovo gas.

L'apparecchio d'assorbimento veniva riempito in modo un po' diverso dal solito: comunemente il liquido viene disaerato a parte facendolo bollire a pressione ridotta e poi viene cacciato nel recipiente d'assorbimento in cui è fatto precedentemente il vuoto; io

per evitare che questo s'insudici, io ho trovato più comodo, come fa anche qualche altro, di fare che il gas prima di entrare nella buretta gorgogli in una bottiglietta di Woulff contenente il solvente.

(1) Vedi Ostwald: Phys. chem. Messungen, 1893, p. 209.

invece ho fatto della disaereazione e del riempimento un' operazione sola nel modo seguente: in un pallone A (fig. 2) s'introduce

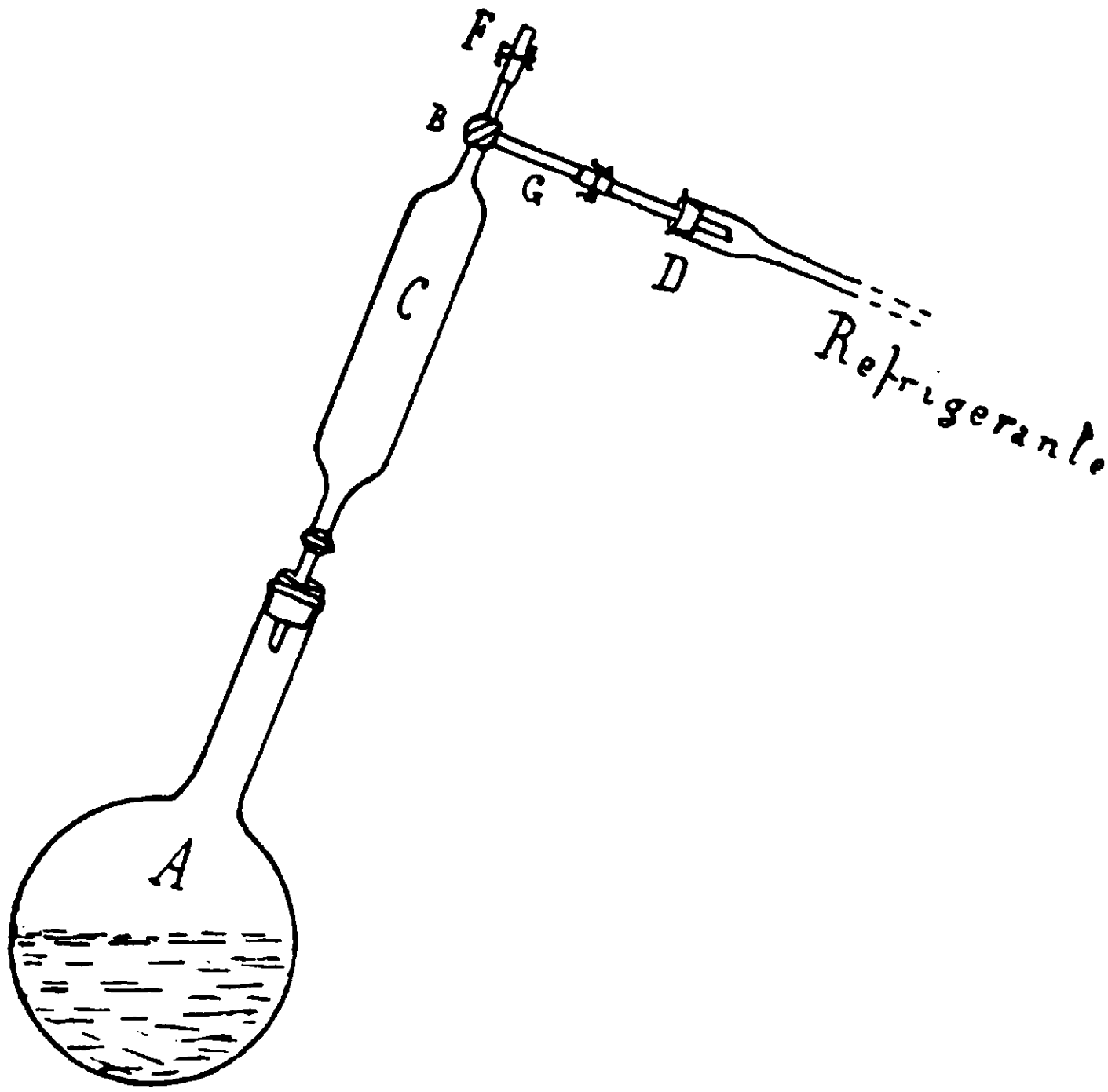


Fig 2

il solvente da disaereare ed al pallone stesso si adatta con un tappo di gomma a tenuta perfetta il recipiente d'assorbimento nel modo indicato dalla figura; la branca G del robinetto a tre vie è in connessione con un refrigerante a serpentino il quale finisce in una bevuta da vuoto; all'appendice laterale di questa si attacca un tubo a cloruro di calcio e poi, volendo, si mette tutto in comunicazione con una pompa ad acqua.

Si fa bollire il liquido in A per circa due ore fino a che il suono metallico che si sente agitando indica che è disaereato completamente; il vapore del liquido caccia naturalmente tutta l'aria dal recipiente C e dalla branca G; con un getto di vapore si caccia anche l'aria di F e poi si chiudono le pinze togliendo la lampada: si chiude poi il robinetto a tre vie, si stacca la connessione col refrigerante e si capovolge tutto l'apparecchio in un recipiente

pieno d'acqua come indica la fig. 3. Allora il liquido si precipita nel recipiente d'assorbimento e lo riempie completamente; si lascia che tutto si raffreddi ed in tal modo si è sicuri di aver riempito l'apparecchio di un liquido completamente disaereato poichè il raffreddamento, come è facile capire, avviene senza che possa esser presente la minima traccia d'aria.

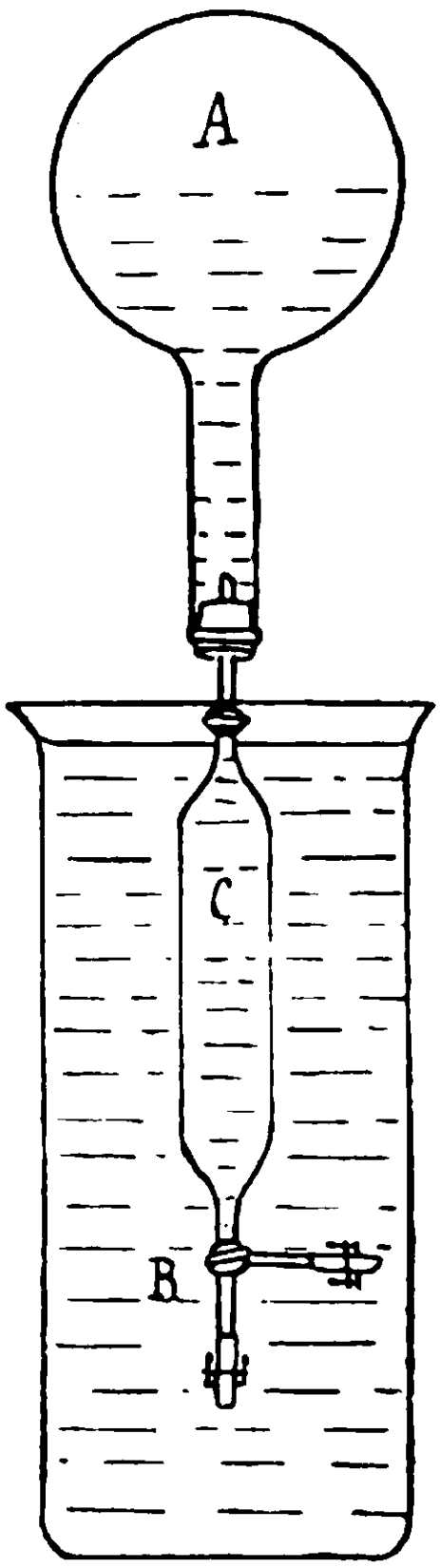


Fig. 3

Quando tutto è raffreddato si stacca l'apparecchio dal pallone dopo aver chiuso il robinetto inferiore e lo si congiunge al capillare. Un piccolo inconveniente quando si tratta di solventi organici sono il tappo di gomma e i tubi in F e in G ma è un inconveniente più apparente che reale perchè è tanto minima la traccia di gomma intaccata da esser assolutamente trascurabile come potei accertarmi da alcune esperienze preliminari. Da queste anche mi convinsi che quando non si tratta che di disaereare un solvente quando cioè questo non contiene altri gas che aria è inutile l'uso della pompa e basta l'ebollizione prolungata a pressione ordinaria.

Le mie determinazioni vennero fatte a temperature tra $+30^0$ e $+5^0$; in generale io facevo un'intera serie di determinazioni di seguito: fatta per es. una determinazione a 25^0 e segnato il volume finale, portavo il bagno a 20^0 e segnavo il nuovo volume finale, poi a 15^0 e così via; spesso per controllo feci anche il passaggio inverso, passando per es. da $+5^0$ a $+15^0$ e costringendo il solvente ad abbandonare del gas; trovai sempre numeri molto concordanti.

Ad ogni serie di esperienza il solvente veniva cambiato in modo da non adoperare mai un solvente che avesse già disciolto del gas.

I solventi da me studiati furono alcool metilico ed acetone: l'alcool metilico completamente privo di acetone venne disidratato sul solfato di rame anidro, poi distillato solo e ridistillato quindi

una seconda volta sull' ossido di bario; bolliva alla temperatura di 66° alla pressione di 765 mm. ed aveva un peso specifico a 25° $d_{4^\circ}^{25^\circ} = 0{,}79375$. L' acetone venne distillato sulla calce viva, bolliva a 57,5° alla prescione di 762,5 mm. ed aveva a 20° un peso specifico $d_{4^\circ}^{20^\circ} = 0{,}79729$.

I gas studiati furono: ossigeno, metano ed etilene; non estesi più oltre le mie determinazioni alla comparsa dei due lavori già citati di Just e di Winkler.

Nelle tabelle che verrò esponendo indico con t la temperatura, con l la solubilità calcolata secondo la formala di Ostwald e con β il coefficiente d' assorbimento secondo l' espressione di Bunsen calcolato dividendo l per il binomio di dilatazione. Per ogni serie di valori è data sotto la formola d' interpolazione ed i valori l_1 che si trovano in ogni tabella indicano appunto i valori della solubilità calcolati con la formola e ne dimostrano quindi la maggiore o minore esattezza.

Tutti i valori riportati risultano dalla media di almeno 6 o 7 esperienze.

Ossigeno.

L'ossigeno venne preparato riscaldando una miscela di clorato potassico puro e biossido di manganese; così preparato contiene sempre qualche traccia di cloro quindi prima di farlo entrare nel gasometro venne fatto gorgogliare attraverso tre bottiglie con soluzione di potassa. Dal gasometro poi prima di farlo entrare nella buretta graduata venne fatto ancora passare attraverso soluzioni di potassa, quindi attraverso acido solforico concentrato, poi sul cloruro di calcio ed infine attraverso il solvente con lo scopo già esposto di farlo entrare nella buretta saturo di vapori del solvente stesso; per l'ossigeno fu adoperato il I° apparecchio d'assorbimento della capacità di cc. 170,93.

Ossigeno in alcool metilico.

N. d'ord.	t	l	l_1	β
1	30°	0,2154	0,2156	0,1940
2	25	0,2393	0,2364	0,2192
3	20	0,2546	0,2557	0,2372
4	15	0,2747	0,2736	0,2603
5	10	0,2906	0,2901	0,2803
6	5	0,3049	0,3050	0,2994

Facendo la media delle esperienze 1, 2, 3 — 2, 3, 4, 5 e 4, 5, 6 si giunge alla formola d'interpolazione:

$$l = 0{,}31864 - 0{,}002572\,t - 0{,}00002866\,t^2.$$

Ossigeno in acetone.

	t	l	l_1	β
1	25°	0,2121	0,2127	0,1942
2	20	0,2318	0,2313	0,2159
3	15	0,2499	0,2493	0,2368
4	10	0,2662	0,2667	0,2567
5	5	0,2840	0,2835	0,2789

Facendo la media delle esperienze 1, 2, 3 — 2, 3, 4 — 3, 4, 5 si giunge alla formola d'interpolazione:

$$l = 0{,}2997 - 0{,}00318\,t - 0{,}000012\,t^2.$$

Metano.

Il metano venne preparato riscaldando al rosso in storta di ferro il solito miscuglio di acetato sodico e calce sodata; così ottenuto il gas contiene vapori di acetone, un po' d'etilene e parecchio idrogeno. Per purificarlo, prima di farlo entrare nel gasometro venne lavato attraverso bottiglie con acqua ed acido solforico concentrato e prima di farlo entrare nella buretta venne fatto passare sull'acido solforico, sul cloruro di calcio e sulla spugna di palladio posta in un tubo ad U che veniva immerso nell'acqua bollente; in tal modo alla temperatura di circa 100° il palladio occludeva l'idrogeno presente; il palladio stesso veniva dopo ogni passaggio di gas, rigenerato facendolo attraversare da una corrente d'aria secca; il palladio si scalda e cede l'idrogeno.

Al tubo contenente il palladio seguiva la solita bottiglietta di Woulff contenente il solvente. Per il metano venne adoperato il I° apparecchio d'assorbimento della capacità di cc. 170,93.

Metano in alcool metilico.

	t	l	l_1	β
1	25°	0,4230	0,4244	0,3874
2	20	0,4578	0,4564	0,4264
3	15	0,4884	0,4864	0,4818
4	10	0,5130	0,5144	0,4948
5	5	0,5418	0,5404	0,5320

Facendo la media delle esperienze 1, 2, 3 — 2, 3, 4 — 3, 4, 5 si giunge alla formola d'interpolazione:

$$l = 0{,}5644 - 0{,}0046\, t - 0{,}00004\, t^2.$$

Metano in acetone.

	t	l	l_1	β
1	25°	0,4094	0,4086	0,3750
2	20	0,4501	0,4496	0,4193
3	15	0,4894	0,4883	0,4638
4	10	0,5254	0,5247	0,5068
5	5	0,5594	0,5588	0,5493

Facendo la media delle esperienze 1, 2, 3 — 2, 3, 4 — 3, 4, 5 si giunge alla formola d'interpolazione:

$$l = 0{,}5906 - 0{,}00613\,t - 0{,}000046\,t^2.$$

Etilene.

L'etilene venne preparato riscaldando il solito miscuglio di alcool e acido solforico in presenza di sabbia silicea: il gas che si sviluppa contiene piccole traccio di vapori d'alcool, di etere e di anidride solforosa e quindi prima di farlo entrare nel gasometro venne lavato attraverso soluzioni di potassa e attraverso l'acido solforico: prima di farlo entrare nella buretta venne lavato ancora attraverso la potassa, poi asciugato attraverso l'acido solforico e sul cloruro di calcio e quindi fatto passare attraverso il solvente. Essendo l'etilene un gas molto solubile venne impiegato qui il III° apparecchio d'assorbimento della capacità di cc. 46,54; ciò nonostante si dovette anche far entrare due volte gas nella buretta.

Etilene in alcool metilico.

	t	l	l_1	β
1	25°	2,1194	2,1279	1,9413
2	20	2,3845	2,3798	2,2214
3	15	2,6355	2,6322	2,4981
4	10	2,8766	2,8851	2,7747
5	5	3,1433	3,1385	3,0868

Facendo le solite medie di 1, 2, 3 — 2, 3, 4 — 3, 4, 5 si giunge alla formola d'interpolazione:

$$l = 3{,}3924 - 0{,}05083\, t + 0{,}00001\, t^2.$$

Etilene in acetone.

	t	l	l_1	β
1	25°	2,3863	2,4067	2,1858
2	20°	2,7389	2,7258	2,5516
3	15°	3,0521	3,0512	2,8929
4	10°	3,3627	3,3829	3,2430
5	5	3,7339	3,7209	3,6667

Facendo le solite medie si giunge alla formola d'interpolazione:

$$l = 4{,}0652 - 0{,}06949\, t + 0{,}000126\, t^2.$$

Si capisce facilmente come per l' etilene che ha una solubilità così considerevole le formule d' interpolazione sieno un po' meno esatte che negli altri casi.

Dalle tabelle riportate si ricavano facilmente alcune deduzioni assai semplici:

I. L'alcool metilico e l'acetone hanno rispetto ai gas un potere solvente quasi eguale.

II. Con l'aumentare della temperatura, in tutti i casi studiati, la solubilità diminuisce regolarmente come vuole la legge generale sull'assorbimento gassoso.

II.

L'assorbimento dei gas nelle soluzioni saline fu abbastanza estesamente studiato per le soluzioni acquose: i primi lavori datano dal 1840 e furono fatti a scopo fisiologico sempre intorno all'anidride carbonica. Nel 1858 da un lavoro di Fernet (1) fatto sempre a scopo fisiologico risultò che per quei gas che non esercitano azioni chimiche sul sale disciolto si verifica la legge di Henry, solamente il coefficiente d'assorbimento è minore che nell'acqua; quando poi il gas agisce chimicamente sul sale allora naturalmente il fenomeno si complica e il coefficiente d'assorbimento viene modificato in modi diversi secondo i casi. Nel 1873 il Raoult (2) studiò l'assorbimento dell'ammoniaca nelle soluzioni saline; i risultati a cui giunse quantunque interessanti di per sè non sono ancora tali da poterne dedurre una legge generale: si tratta di constatazioni sperimentali che valgono solo per ogni singolo caso. I primi lavori che giungono a qualche conclusione sono quelli di Setschevow (3): sono lavori molto estesi e molto accurati riguardanti tutti l'assorbimento dell'anidride carbonica in soluzioni di sali diversi. Il Setschenow trova che il coefficiente d'assorbimente in una soluzione, quando non intervengano reazioni tra CO^2 ed il sale disciolto, è sempre inferiore a quello in acqua e che in generale varia regolarmente secondo la legge di Henry per soluzioni contenenti sali di acidi forti. Le variazioni del coefficiente d'assorbimento dipendono dalla diluizione della soluzione ed in generale seguono abbastanza la legge espressa dalla formola:

(1) Fernet, C. R., 46, 620, 1858.
(2) Raoult, Ann. Ch. ph. (5) 1, 268, 1874.
(3) Setschenow, Ann. ch. ph. (6), 25, 226, 1892.
" Zeit. für phys. Ch. 4, 116, 1889.
" Mem. Ak. Petersie, 22, n. 6, 1875; 34, n. 8, 1886; 35, n. 7, 1887.

$$y = \alpha e^{-\frac{K}{x}}$$

dove y è il coefficiente d'assorbimento in soluzione salina, α quello in acqua pura, e la base dei logaritmi naturali, x il contenuto in sale della soluzione e K una costante specifica dipendente dalla natura della sostanza disciolta. Il Setschenow stesso dichiara però che la formola non dà esattamente il coefficiente d'assorbimento e che si verificano molte eccezioni nel caso di soluzioni molto concentrate e nel caso di influenze secondarie. Dopo i lavori del Setschevow, fu fatto un altro lavoro accuratissimo nello stesso indirizzo da P. Steiner (1).

Lo Steiner studiò l'assorbimento dell'idrogeno in acqua ed in soluzioni acquose ed è strano come dalle sue esperienze che sono senza dubbio di grande valore per l'accuratezza con cui furono fatte, egli non abbia dedotto una legge generale come altri la dedusse più tardi basandosi sulle esperienze dello Steiner stesso.

In ogni modo si può dire che qualche cosa egli abbia intravisto delle leggi che si trovarono poi, tanto è vero che tenta di applicare all'assorbimento nelle soluzioni il principio di Nernst (2) che " la solubilità di un corpo in un solvente qualsiasi non varia se nel solvente noi disciogliamo in piccola quantità un secondo corpo le cui molecole non reagiscano con quelle del primo ". Di più lo Steiner fa qualche osservazione sull'andamento della solubilità in soluzioni di elettroliti e di non elettroliti ma senza giungere, come ripeto, a conclusioni generali.

Questo era riserbato al lavoro di Victor Gordon sull'assorbimento dell'ossidulo d'azoto in acqua ed in soluzioni acquose (3). Da questo lavoro il prof. Jahn dedusse una legge generale che applicata anche alle determinazioni di Steiner trovò una piena conferma: stabilito anzitutto con sicurezza che il coefficiente d'assorbimento di un dato gas in acqua è maggiore che in una soluzione acquosa si trovò che non esiste un'esatta proporzionalità tra l'abbassamento del coefficiente ed il numero di molecole di sostanza disciolta bensì che esiste una proporzionalità tra l'abbassa-

(1) Steiner, Wied. Ann. 58, 875, 1894.
(2) Nernst, Zeit. für phys. Che, 4, 872, 1889.
(3) Gordon, " 18, 1, 1895.

mento del coefficiente ed il numero di molecole sciolte nell'unità di volume elevato alla potenza $^2/_3$; il valore di questa potenza rappresenta poi, come si capisce facilmente, il numero di molecole sciolte nell'unità di superficie. Se diciamo α il coefficiente d'assorbimento di un gas nell'acqua, α' il coefficiente in una soluzione acquosa e M il numero di grammi-molecole di sostanza disciolta nell'unità di volume, si verifica che

$$\frac{\alpha - \alpha_1}{M^{2/3}} = \text{costante (I)}$$

Questa costante dipende dalla temperatura ed in generale aumenta coil'abbassarsi della temperatura stessa. Il Gordon ha verificato questa legge per una serie numerosa di sali e l'ha trovata esatta, soltanto bisogna naturalmente che la soluzione salina non sia troppo diluita perchè allora l'abbassamento $\alpha - \alpha'$ diventa troppo piccolo. Una volta nota la costante a diverse temperature si può calcolare il coefficiente α_1 per soluzioni di altra concentrazione e ad altre temperature; infatti dalla (I) si ha

$$\alpha_1 = \alpha - M^{\frac{2}{3}} \times \text{costante (II)}$$

Il Gordon mostra come i valori di α' così calcolati coincidano bene con quelli trovati sperimentalmente.

Al lavoro di Gordon seguì nel 1897 un lavoro di Walther Roth [1] pure sull'assorbimento dell'ossidulo d'azoto in soluzioni acquose di sostanze diversamente dissociate. La legge empirica del Jahn viene dal Roth completamente confermata per gli elettroliti; invece pare trovi delle deviazioni nel caso di non elettroliti; però bisogna notare due fatti: I (che queste deviazioni non sono fortissime) II che il Roth ha portato come esempio di non elettrolita la glicerina e quindi, come del resto fa notare lui stesso, ha scelto l'esempio assai male perchè è noto che la glicerina già in soluzioni diluite presenta delle forti eccezioni alle leggi generali dei gas come si può vedere per es. dal lavoro di Arrhenius sul punto di congelamento di soluzioni acquose diluite [2]; si osserva che il fattore di

[1] Roth, Zeit. für phys. Che, 24, 114, 1897.
[2] Arrhenius, Zeit. für phys. Che, 2, 495, 1888.

dissociazione i calcolato dall'abbassamento del punto di congelamento aumenta per le soluzioni acquose di glicerina con l'aumentare della concentrazione il che è naturalmente contrario alle leggi delle soluzioni. Il Roth provò anche ad introdurre nella formola (I) di pag. precedente il fattore di dissociazione i degli elettroliti; la (I) allora diventa

$$\frac{\alpha - \alpha_I}{(iM)^{2/3}} = \text{costante}$$

Ne risultò che l'introduzione di questo fattore non porta vantaggio o danno alcuno; la costante diventa naturalmente un po' più piccola ma l'α_I calcolato con la (II) di pag. precedente coincide egualmente bene con l'α_I trovato.

Il Roth inoltre, consigliato ancora dal prof. Jahn, applicò all'assorbimento nelle soluzioni anche un'altra legge la quale scaturisce, come si può vedere dalla memoria dello stesso Roth, applicando le condizioni di equilibrio dedotte dal Planck al sistema: acqua, sale disciolto, gas assorbito nella fase liquida, vapor d'acqua e gas nella fase di gas. Il Jahn ed il Roth giungono alla conclusione che *la concentrazione molecolare di un gas sciolto fino a saturazione in acqua pura e la concentrazione molecolare dello stesso gas sciolto pure fino a saturazione in una soluzione diluita di una sostanza qualsiasi nelle stesse condizioni di temperatura e di pressione parziale del gas che viene assorbito, devono avere lo stesso valore.*

Dicendo C_I e C_2 le due concentrazioni dev'essere:

$$\frac{C_I}{C_2} = 1$$

Vedremo subito come si calcoli il rapporto $\frac{C_1}{C_2}$.

Le condizioni perchè questa legge si verifichi, sono:

I. Il gas non deve agire chimicamente sul solvente o sulla sostanza disciolta.

II. Il peso molecolare del gas dev'essere eguale nella fase liquida e nella fase gassosa.

III. Le soluzioni adoperate come mezzi assorbenti devono essere

diluite perchè solo in tali condizioni valgono le leggi di Planck.

Questa seconda legge che diremo ancora di Jahn e che dovrebbe verificarsi sempre, indipendentemente dalla natura della sostanza disciolta fu verificata completamente dal Roth per soluzioni di non elettroliti; invece gli elettroliti secondo le esperienze di Roth non seguono la legge se non in soluzioni molto diluite.

Un lavoro più recente di Leon Brann sull'assorbimento dell'idrogeno e dell'azoto in soluzioni acquose [1] confermò completamente le esperienze di Roth e le leggi di Jahn.

Io ho studiata l'applicazione di queste leggi ai solventi organici ed a tale scopo ho determinata la solubilità dell'azoto in alcool metilico ed in soluzioni metiliche di ioduro potassico e di urea a diverse concentrazioni e temperature. La scelta dell'azoto come gas da studiare venne dettata dal fatto che l'azoto è un gas inerte e che si scioglie abbastanza nell'alcool metilico e come tipi di sostanze da sciogliere vennero scelti l'ioduro potassico e l'urea perchè sono si può dire i due unici casi di elettroliti e non elettroliti che si sciolgano abbastanza in alcool metilico senza alterarlo e che permettano quindi la serie di tre concentrazioni che al minimo sono necesserie. Le esperienze vennero condotte in modo identico a quello descritto nella prima parte di questo lavoro; le soluzioni venivano fatte prima di concentrazione approssimata poi disaereate ed introdotte nell'apparecchio d'assorbimento col solito sistema e quindi si facevano ad ogni soluzione almeno due determinazioni di concentrazione, una su tutti o su parte dei 20 cc. di liquido fatto effluire ed una sul liquido restante ad esperienza finita.

Per le determinazioni di concentrazione si pesarono sempre volumi noti di soluzione in modo da aver subìto la concentrazione in volume ed in peso; si fecero inoltre anche i pesi specifici delle soluzioni alle temperature volute. L'ioduro potassico venne determinato per titolazione con soluzioni $\frac{N}{10}$ di $AgNO_3$ e di KSCy e l'urea venne determinata svaporando in capsula di platino una quantità nota di soluzione e pesando il residuo; lo svaporamento

[1] Brann, Zeit für phys. Che 33, 721, 1900.

veniva fatto in bagno-maria tenuto a circa 60° e la capsula prima di esser pesata veniva posta in stufa ad acqua per qualche tempo; dalle prove in bianco che feci per assicurarmi prima della bontà del metodo, risultò che l'errore massimo possibile è del 0,2 %.

L'azoto venne preparato purissimo facendo gocciolare da imbuto a rubinetto una soluzione di 1 p. di nitrito potassico in 1 p. di acqua in una storta contenente una soluzione leggermente riscaldata di 1 p. di nitrato ammonico, 1 p. di bicromato potassico e 2 p. d'acqua. In questo modo la reazione che di solito è assai violenta, diventa calmissima e la quantità di ossidi d'azoto che può svilupparsi si riduce al minimo grazie alla presenza del bicromato.

Il gas veniva poi fatto passare su due lunghe spirali di rame rovente per ridurre le traccio di ossidi e quindi raccolto nel gasometro; prima di farlo entrare nella buretta, veniva fatto passare attraverso l'acido solforico, poi ancora sul rame rovente, poi sul cloruro di calcio ed infine attraverso il solvente o la soluzione a seconda dei casi.

La tensione di vapore delle soluzioni fu calcolata dalla nota formola di Raoult e Van't Hoff.

$$\frac{p - p_1}{p} = \frac{n}{N} \qquad \text{(I)}$$

dove p = tensione di vapore nota del solvente.
p_1 = „ incognita della soluzione.
n = N.° di molecole di sostanza disciolta.
N = „ di solvente.

Dalla (I) si ha:

$$p_1 = p\left(1 - \frac{n}{N}\right)$$

per le soluzioni di ioduro potassico n venne moltiplicato per il fattore di dissociazione i calcolato approssimativamente dai valori di Völlmer (1), Carrara (2), Kerler (3), Zelinsky e Krapiwin (4), Jo-

(1) Völlmer, Wied. Ann. 52, 340, 1894.
(2) Carrara, Gazz. chim. It. 26 (I), 141, 1896.
(3) Kerler, Vedi la memoria di Carrara.
(4) Zelinsky e Krapiwin, Zeit. für phys. Che, 21, 39, 1896.

nes [1], G. Carrara ed M. G. Levi [2]. L'esperienze furono eseguite alle temperature di 25°, 15° e 5°; anche qui invece dei coefficienti secondo la formola di Bunsen furono calcolate le solubilità secondo la formola di Ostwald e vedremo subito come questa sostituzione si possa fare legittimamente.

Riporto ora i risultati delle mie esperienze; nelle tabelle che seguono sono dati i seguenti valori:

t = temperatura.

l_t = solubilità secondo la formola di Ostwald alla temperatura $t°$.

$^0/_0$ = gr. di sostanza sciolti in 100 gr. di soluzione.

M = N.° o frazione di gr.-mol. sciolta in un litro di soluzione.

V = N.° di litri in cui è disciolto il peso molecolare.

$s_{4°}^{t°}$ = densità dell'alcool metilico alle diverse temperature

$s'_{4°}^{t°}$ = „ delle soluzioni „

I. Azoto in alcool metilico.

t	l
25°	0,1649 [1]
15	0,1923
5	0,2154

II. Azoto in soluzione metilica di KI.

P.M. KI = 166

	$^0/_0$	M in 1 litro	V	$M^{2/3}$	l_{25}	l_{15}	l_5
I^a	2,152	0,104	9,61	0,2211	0,1524	0,1802	0,2028
II^a	3,053	0,149	6,71	0,2810	0,1466	0,1756	0,1966
III^a	10,939	0,580	1,72	0,6955	0,1258	0,1464	0,1676

[1] Jones, Zeit. für pbys. Che, 81, 129, 1899.

[2] G. Carrara ed M. G. Levi, Gazz. chim. ital. 80 (II), 204, 1900.

[3] L'Just nel suo lavoro da me citato a p. 8 dà come solubilità dell'azoto in alcool metilico a 25° il valore 0,1415 che è abbastanza diverso dal mio; questa differenza mi stupisce e mi stnpisce ancora più il fatto trovato dall'Just stesso che la solubilità dell'azoto in alcool metilico diminuisce col diminuire della temperatura mentre dai miei dati risalta perfettamente il contrario.

III. Densità del solvente e delle soluzioni di KI.

Alcool metilico.

$$s_{4^\circ}^{25} = 0{,}7937$$
$$s_4^{15} = 0{,}7980$$
$$s_4^{5} = 0{,}8080$$

Soluzioni.

	I^a (2,152 %)	II^a (3,053 %)	III^a (10,939 %)
s_{I4}^{25} =	0,8019	0,8101	0,8801
s_{I4}^{15} =	0,8070	0,8150	0,8841
s_{I4}^{5} =	0,8171	0,8249	0,8930

IV. Azoto in soluzione metilica di urea.

$$PM.CO(NH_2)_2 = 60{,}12$$

	%	M in 1 litro	V	$M^{2/3}$	l_{25°	l_{15°	l_{5°
I^a	2,738	0,364	2,74	0,5098	0,1561	0,1823	0,2030
II^a	4,841	0,651	1,53	0,7511	0,1491	0,1750	0,1951
III^a	7,377	1,054	0,99	1,0357	0,1444	0,1690	0,1878

V. Densità delle soluzioni di urea.

	I^a (2,738 %)	II^a (4,841 %)	III^a (7,377 %)
s_{I4}^{25} =	0,7997	0,8080	0,8193
s_{I4}^{15} =	0,8050	0,8122	0,8241
s_{I4}^{5} =	0,8148	0,8231	0,8350

Dai valori riportati nelle tabelle I, II e IV calcoliamo ora i valori della costante

$$\frac{l - l_I}{M^{2/3}} = \text{costante}$$

dove come abbiamo già detto l è la solubililà del gas nel solvente puro l_1 la solubilità nella soluzione alla stessa temperatura; $M^{2/3}$ è già calcolato nelle tabelle II^a e IV^a. La formola di Jahn vorrebbe al posto di l ed l_1 i cofficienti β e β_1 secondo Bunsen, ma siccome abbiamo detto che è $l = \beta(1 + \alpha t)$, adoperando i coefficienti non si farebbe che ridurre la formola di Jahn alla seguente:

$$\frac{\dfrac{l - l_1}{(1+\alpha t)}}{M^{2/3}} = \frac{\dfrac{l - l_1}{K}}{M^{2/3}} = \frac{l - l_1}{KM^{2/3}} = \text{costante}$$

dove K è una quantità costante; si verrebbe in altre parole a dividere una costante per un' altra costante il che è naturalmente inutile.

L'unica conseguenza adoperando i valori l ed l_1 sarà che se la costante è veramente costante avrà un valore un po' inferiore a quella che si otterrebbe adoperando i coefficienti e precisamente sarà:

$$\underset{\text{(ottenuta con } l)}{\text{Costante}} = \underset{\text{(ottenuta con } \beta)}{\text{costante}} + (1 + \alpha t)$$

VI. Soluzioni metiliche di KI.

Valori di $\dfrac{l - l_1}{M^{2/3}}$

$t =$	25°	15°	5°
I^a (2,152 %)	0,056	0,054	0,057
II^a (3,053 %)	0,065	0,059	0,066
III^a (10,939 %	0,056	0,066	0,068
Medie	0,0590	0,0597	0,0637

VII. Soluzioni metiliche di urea.

$t =$	25°	15°	5°
I^a (2,738 %)	0,017	0,019	0,024
II^a (4,841 %)	0,021	0,022	0,027
III^a (7,377 %)	0,019	0,022	0,026
Medie	0,019	0,021	0,0257

Si vede chiaramente dalle tabelle VI e VII che la legge di Jahn si verifica e si verifica tanto per l'elettrolita che per il non elettrolita mentre per le soluzioni acquose il Roth aveva sollevato dei dubbi. Ci sono senza dubbio nei valori delle costanti delle oscillazioni, ma prima di tutto queste si verificano ora in un senso ed ora in un altro e poi bisogna tener conto che l'errore di un'unità nella terza cifra decimale di l_I porta già una notevole differenza nella seconda cifra significativa della costante la quale quindi non può assolutamente esser sicura.

Le medie ci dimostrano che anche qui come in acqua la costante tende a crescere col diminuire della temperatura.

Veniamo alla II^a legge dedotta dal Jahn teoricamente. Essa vuole:

$$\frac{C_I}{C_2} = 1$$

e cioè che le concentrazioni molecolari del gas nel solvente e nella soluzione sieno eguali. Vediamo ora come si arrivi a calcolare

$$\frac{C_I}{C_2}$$

Anzitutto per concentrazione molecolare della soluzioue acquosa

di un gas s'intende il rapporto tra il numero di molecole di gas sciolte in 1 cc. di liquido ed il numero totale delle molecole presenti in 1 cc. di soluzione; quindi C_1 che si riferisce al solvente puro sarà dato nel caso dell'alcool metilico da:

$$C_1 = \frac{\frac{\beta\delta}{M}}{\frac{s}{32} + \frac{\beta\delta}{M}} \qquad (a)$$

dove β è il coefficiente d'assorbimento del gas nel solvente puro,
δ la densità del gas,
M il suo peso molecolare,
s la densità del solvente (alcool metilico),
32 il peso molecolare del solvente stesso.

Il numero delle molecole di gas disciolte $\frac{\beta\delta}{M}$ è trascurabile di fronte al numero di molecole del solvente per cui la (a) diventa

$$C_1 = \frac{\frac{\beta\delta}{M}}{\frac{s}{32}} = \frac{32 . \beta . \delta}{M . s}$$

Nello stesso modo si calcola C_2 che si riferisce alla soluzione, sarà

$$C_2 = \frac{\frac{\beta_1\delta}{M}}{\left(\frac{100 - p}{32 . 100} + \frac{p}{m . 100}\right) s_1}$$

dove β_1 è il coefficiente d'assorbimento del gas nella soluzione,
p il contenuto in $^0/_0$ della soluzione,
s_1 il peso specifico „
m il peso molecolare della sostanza disciolta,

Secondo la teoria, il rapporto di C_1 a C_2 deve essere eguale ad 1 quindi:

$$\frac{C_I}{C_2} = \frac{\dfrac{32 . \beta . \delta}{M . s}}{\dfrac{\dfrac{\beta_I \delta}{M}}{\left(\dfrac{100 - p}{32 . 100} + \dfrac{p}{m . 100}\right) s_I}}$$

donde eseguendo semplicemente l'operazione si ha:

$$\frac{C_I}{C_2} = \frac{\beta s_I}{\beta_I s} . 32 \left(\frac{100 - p}{32 . 100} + \frac{p}{m . 100}\right)$$

eseguendo anche qui l'operazione indicata tra parentesi e dividendo poi tutto per 100 m si arriva all'espressione:

$$\frac{C_I}{C_2} = \frac{100 - p\left(1 - \dfrac{32}{m}\right)}{100} . \frac{\beta s_I}{\beta_I s} = 1$$

Ma l'espressione data da tutto il primo quoziente è indipendente dalla temperatura e varia solo con la concentrazione quindi per una stessa soluzione a diverse temperature si può considerare:

$$\frac{100 - p\left(1 - \dfrac{32}{m}\right)}{100} = \text{costante} = K \quad \text{(b)}$$

allora l'espressione finale del valore $\frac{C_I}{C_2}$ diventa

$$\frac{C_I}{C_2} = \frac{\beta s_I}{\beta_I s} . K = 1 \qquad \text{(c)}$$

Sostituendo a β il valore $\frac{l}{(1 + \alpha t)}$ e a β_I il valore $\frac{l_I}{(1 + \alpha t)}$, la (c) si può modificare così:

$$\frac{C_I}{C_2} = \frac{l s_1}{l_I s} . K = 1$$

Così anche qui ai coefficienti calcolati secondo Bunsen si possono sostituire le solubilità calcolate secondo Ostwald.

Riporto ora i valori di $\frac{C_I}{C_2}$ calcolati dalle tabelle I, II, III, IV e V; per ogni concentrazione dò il valore della costante K data dalla formola (b).

VIII. Valori di $\frac{C_I}{C_2}$ per le soluzioni metiliche di KI.

	$t =$	25°	15°	5°
Ia (2,152 %)	K = 0,9826	1,0738	1,0599	1,0549
IIa (3,053 %)	K = 0,9753	1,1257	1,0914	1,0904
IIa (10,939 %)	K = 0,9117	1,3245	1,3251	1,2945

IX. Valori di $\frac{C_I}{C_2}$ per le soluzioni metiliche di urea.

	$t =$	25°	15°	5°
Ia (2,738 %)	K = 0,9872	1,051	1,048	1,055
IIa (4,841 %)	K = 0,9773	1,099	1,076	1,097
IIIa (7,377 %)	K = 0,9654	1,137	1,132	1,143

Anche qui la legge di Jahn si verifica abbastanza bene; per le soluzioni più diluite il valore di $\frac{C_I}{C_2}$ si avvicina al valore ideale 1; per le soluzioni di urea non elettrolita si osserva una tendenza maggiore ad avvicinarsi all'unità di quella che si osserva per le soluzioni dell'elettrolita; per le soluzioni molto concentrate il valore di $\frac{C_I}{C_2}$ è molto sensibilmente superiore ad 1 perchè, come abbiamo già detto, a queste soluzioni non sono applicabili le condizioni d'equilibrio del Plank.

Concludendo alla seconda parte di questo lavoro diremo:

I. La legge empirica del Jahn $\frac{\alpha - \alpha_1}{M^{2/3}}$ = costante, trovata esatta per le soluzioni acquose di elettroliti e meno esatta per quelle di non elettroliti dalle esperienze di Gordon, Roth e Braun, si verifica per le soluzioni in alcool metilico sia di elettroliti che di non elettroliti; inoltre l'espressione

$$\frac{\alpha - \alpha_1}{M^{2/3}} = \text{costante}$$

può venire modificata nell'altra

$$\frac{l - l_1}{M^{2/3}} = \text{costante.}$$

II. La legge dedotta teoricamente dal Jahn $\frac{C_1}{C_2} = 1$ e verificata per le soluzioni acquose di non elettroliti dai lavori di Roth e di Braun si verifica anche per le soluzioni in alcool metilico; meglio per quelle di non elettroliti e un po' meno bene per quelle di elettroliti.

Padova — Istituto di Chimica Generale della R.ª Università — Agosto 1901.

Intorno ad alcuni equilibri chimici fra sali acidi e sali poco solubili;

di GAETANO MAGNANINI

(*Giunta il 2 settembre 1901*)

In questa comunicazione si trovano raccolte le determinazioni fatte tre anni sono dal Sig. Carlo Grimaldi, allora studente praticante nel Laboratorio di chimica generale di questa Università, e riguardanti la composizione quantitativa di equilibrii chimici in soluzioni acquose di sostanze mescolate e contenute in bottigliette di vetro chiuse ermeticamente ed immerse nell'acqua di un termostato. Le bottiglie venivano mantenute in continua agitazione nel liquido nel quale erano immerse con un sistema meccanico mosso da un motorino ad aria calda, e per molte ore, fino ad aversi equilibrio.

I risultati ottenuti si trovano raccolti ed indicati nei seguenti quadri:

I. Quadro.

Tartarato acido di potassio e solfato acido di potassio.

Tabella 1.ª

Solubilità del cremor di tartaro nell'acqua a 20°. Determinazione del K per %.

	1ª det.	2ª det.	3ª det.	4ª det.
K % (1)	0,1119	0,1113	0,1095	0,1104

(1) Dosando il potassio allo stato di solfato; i numeri si riferiscono a c^3 di soluzione.

Tabella 2.ª

Cremore di tartaro in eccesso, aggiunto a soluzioni titolate di bisolfato di potassio a 20°:

Soluz. di $KHSO_4$	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
$^1/_{10}$ N	0,6236	0,6202	0,6240	0,6258	0,6244	0,6276	0,6238	0,6270
$^1/_{50}$ N	0,1938	0,1958	0,1970	0,1962	—	—	—	—
$^1/_{100}$ N	0,1470	0,2460	0,1480	0,1456	—	—	—	—

Le quantità indicate sono in grammi le quantità di K contenute in 100 c³ di soluzione.

Dall'esame dei numeri contenuti nella tabella 2ª e dal confronto loro coi numeri contenuti nella tabella 1ª, si vede che il bisolfato di potassio aumenta la solubilità del cremor di tartaro quando lo eccesso di questo sale viene aggiunto alla soluzione più concentrata $^1/_{10}$ N $KHSO_4$. Per le soluzioni $^1/_{50}$ N e più ancora per la soluzione $^1/_{100}$ N di bisolfato non si osserva sensibile aumento di solubilità nel cremor di tartaro.

II. Quadro.

Equilibrio fra cremor di tartaro ed ossalato acido di potassio.

Tabella 3.ª

Cremore di tartaro aggiunto in eccesso a soluzioni titolate di ossalato acido di potassio alla temperatura di 20°.

N. B. Il potassio veniva determinato in 100 c.³ della soluzione lasciata depositare nel termostato, e decantando dal tartarato eccedente.

Soluz. di C_2HKO_4	I	II	III	IV
$^1/_{10}$ N	0,440	0,447	0,442	0,4476
$^1/_{50}$ N	0,1672	0,1654	0,1646	0,1664
$^1/_{100}$ N	0,1430	0,1450	0,1446	0,1442

Per l'ossalato acido di potassio a differenza del bisolfato acido di potassio, non si osserva azione chimica fra i due sali. Invece per le soluzioni più concentrate in modo particolare per la soluzione $^1/_{10}$ N di ossalato acido, si osserva una leggera diminuzione nella solubilità la quale diminuzione dipende evidentemente dal fatto che i due sali: il cremore, e l'ossalato aggiunto alla soluzione satura del primo, hanno un jone in comune.

III. Quadro.

Equilibrio fra fosfato monocalcico $CaHPO_4$ *e cremor di tartaro.*

Tabella 4.ª

Solubilità del fosfato calcico alla temperatura di 25°.

	1ª analisi	2ª analisi
Ca %	0,00674	0,00654

Tabella 5.ª

Determinazione del Ca, del H_3PO_4, e del K contenuti in 100 c³ di soluzione satura di fosfato calcico in eccesso fatta in un liquore $^1/_{200}$ N di tartarato acido di potassio a 25°.

Analisi	Ca %	H_3PO_4 %	K %	
I	0,00805	0,01825	0,0189	Gli equilibri vennero fatti in bottiglie di vetro molto capaci; evaporando più litri di soluzione, le determinazioni venivano fatte separatamente.
II	0,00775	0,0190	0,0185	
III	0,0079	0,01862	0,0174	
IV	0,0081	0,01854	0,0177	

Queste determinazioni vennero eseguite nel seguente modo [1]:

per il Ca: nel liquido limpido si versava dapprima un eccesso di ossalato ammonico, neutralizzando poi con ammoniaca, si lasciava digerire in luogo caldo per 12 ore. Raccolto il precipitato si calcinava fortemente dosando il Ca allo stato di ossido.

per il H_3PO_4: al liquido filtrato veniva aggiunto sale ammonico ed ammoniaca e mistura di magnesia per precipitare tutto l'acido fosforico dosando tale sostanza allo stato di pirofosfato $Mg_2P_2O_7$.

per il K: nel liquido filtrato si eliminava la magnesia con fosfato ammonico in eccesso, e scacciata l'ammoniaca si precipitava l'acido fosforico eccedente con acetato di piombo.

Precipitato il piombo con acido solforico veniva determinato il potassio allo stato di solfato.

Dalle determinazioni eseguite e raccolte nelle tabelle 4ª e 5ª risulta che il cremore di tartaro aumenta la solubilità del fosfato di calce nell'acqua, il che evidentemente si deve ascrivere ad una reazione chimica fra le due sostanze. Verosimilmente si tratta di doppia decomposizione.

IV. Quadro.

Equilibrio chimico fra solfato di calcio e cremor di tartaro.

Tabella 6.ª

Solubilità del solfato di calcio a 20° nell'acqua.

	I	II	III	IV	
Ca %	0,0656	0,067	0,0664	0,0645	Venne adoperato del gesso crudo cristallizzato e polverizzato finamente.

[1] Distrutta la sostanza organica con HNO_3.

Tabella 7.ª

Solubilità del solfato di calcio idrato in una soluzione $^1/_{200}$ N di cremore di tartaro alla temperatura di 20°.

Analisi	Ca	H_2SO_4	K
1.ª	0,0688	0,1695	0,0191
2.ª	0,0685	0,1671	0,0179 !
3.ª	0,0692	0,1684	—
4.ª	0,0691	0,1676	—

Le determinazioni vennero eseguite distruggendo prima con acido nitrico la sostanza organica; trasformando le basi in solfati e pesando assieme il miscuglio di solfato calcico e solfato potassico. Il residuo veniva ripresò con acqua, acidulata con acido cloridrico leggermente, e precipitato con ossalato di ammonio ed ammoniaca. Raccolto il precipitato e lavato, veniva titolato con camaleonte. Dalla quantità di calcio trovata si calcolava quella di potassio contenuta nel miscuglio di solfati.

Come risulta dall'esame dei risultati ottenuti, si vede che il cremore di tartaro esercita una influenza nel senso di aumentare sebbene minimamente la solubilità del gesso. Questo fenomeno verosimilmente deve ascriversi ad una reazione di doppia decomposizione.

V. Quadro.

Solfato di calcio e cremor di tartaro in presenza di alcool.

Tabella 8.ª

Solubilità del solfato di calcio nell'acqua contenente il 10 % di alcool a 20°.

	I	II
Ca %	0,0272	0,0279

Tabella 9.ª

Determinazione della solubilità del gesso in soluzione alcoolica (al 10 % alcool e $\frac{N}{400}$ di cremor di tartaro a 20°.

Analisi	Ca	H_2SO_4
I	0,0250	0,0595
II	0,0253	0,0614
III	0,0261	0,0602

Il risultato: una leggera diminuzione di solubilità, è veramente poco esplicabile. Mi riservo di ripetere le esperienze.

VI. Quadro.

Solfato di calcio in cremore di tartaro ed acido tartarico.

Tabella 10.ª

Determinazione della solubilità del gesso in soluzione acquosa $\frac{N}{200}$ di cremor di tartaro, con aggiunta di acido tartarico nella proporzione del 5 ‰ ed alla temperatura di 20°.

Analisi	Ca	H_2SO_4
I	0,0753	0,1827
II	0,0750	0,1850
III	0,0758	0,1843
IV	0,0764	0,1862

Come si vede l'aggiunta di acido tartarico aumenta la solubilità del gesso; evidentemente per azione chimica.

È verosimile che venga facilitata la formazione di tartarati acidi più solubili.

VII. Quadro.

Solfato di calcio, in cremore di tartaro, acido tartarico ed anidride carbonica.

Tabella 11.ª

Solubilità del solfato di calcio nelle soluzioni $\frac{N}{400}$ di cremore al 10 % di alcool e contenente 5 ‰ di acido tartarico satura di acido carbonico alla temperatura di 20°.

Analisi	Ca	H_2SO_4
I	0,0321	0,0761
II	0,0320	0,0771

Come si vede anche per questo caso l'aggiunta di acido tartarico aumenta la solubilità del gesso.

VIII. Quadro.

Solubilità del tartarato di calcio nell'acqua e nell'alcool e nei liquori acidulati per acido tartarico.

Tabella 12.ª

Solubilità del tartarato di calcio a 20°.

	I	II
Ca %	0,00771	0,0078

Tabella 13.ª

Solubilità del tartarato di calcio nell'acqua contenente 10 % di alcool a 20°.

	I	II
Ca %	0,00321	0,00364

Tabella 14.ª

Solubilità del tartarato di calcio a 20° e contenente il 5 ‰ di acido tartarico:

	I	II
Ca %	0,0347	0,0349

Come si vede l'acido tartarico aumenta notevolmente la piccolissima solubilità del tartarato di calcio nell'acqua.

La ricerca viene proseguita. La discussione dei risultati ottenuti sarà oggetto di una separata comunicazione.

Modena. Laboratorio di Chimica generale. Maggio 1901.

Sulla Paradichetoesaidrotetrazina e sulla Paradichetotioesaidrotetrazina.

II. Nota di A. PURGOTTI e G. VIGANÒ.

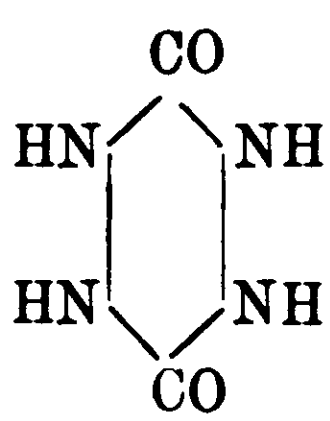
(Giunta il 10 settembre 1901).

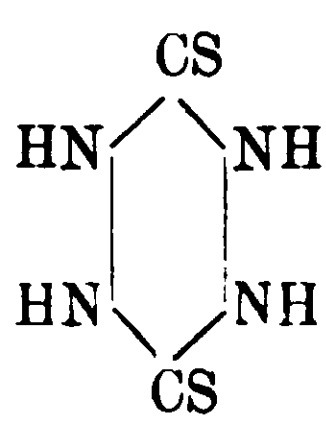
Già da qualche tempo uno di noi [1] preparò e descrisse la Paradichetoesaidrotetrazina ottenuta per azione dell'idrazodicarbonamide sull'idrazina, reazione analoga a quella che permise di ottenere al Pellizzari l'urazolo.

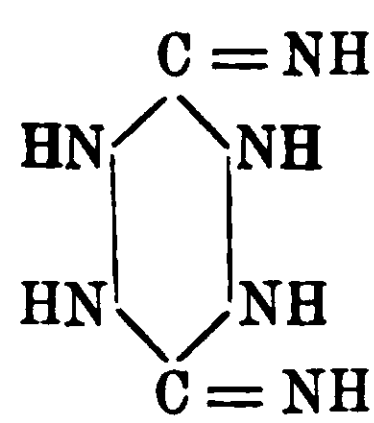
In quella pubblicazione furono sopratutto poste in rilievo le analogie di comportamento e di reazioni fra l'urazolo ed il composto indicato che per brevità fu chiamato paraurazina e fu considerato come un derivato della αtetrazina composto ancora sconosciuto.

In queste nuove ricerche che ora riassumiamo abbiamo dapprima tentato di arrivare alla sintesi dell'α tetrazina come già il Pellizzari dall'urazolo aveva ottenuto il triazolo, e non avendo raggiunto lo scopo prefissoci, abbiamo cercato di estendere la reazione dell'idrazodicarbonamide alle idrazine aromatiche: abbiamo poi preparato alcuni derivati della paraurazina; e quindi facendo reagire l'idrazina sulla ditioidrazodicarbonamide abbiamo ottenuto un composto analogo alla paraurazina, contenente due atomi di solfo al posto dei due di ossigeno.

Abbiamo poi in ultimo tentato ma senza successo, di ottenere pure un altro composto analogo alla paraurazina che contenesse al posto dell'ossigeno il gruppo $=NH$ facendo reagire l'idrazina sull'idrazodicarbonamidina sperando di presentare, completando la reazione, i tre composti seguenti:



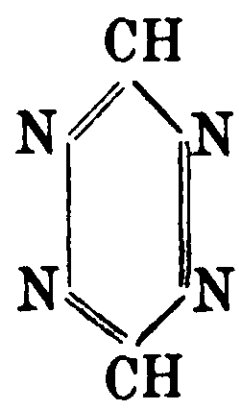




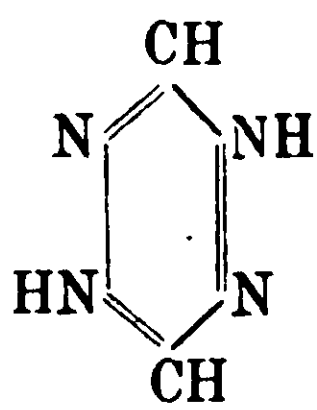
[1] Gazz. Chimica It., v. XXVII, p. II, pag. 60.

Azione del pentasolfuro di fosforo sulla paraurazina.

Si sperava che per azione di questo energico riduttore che aveva dato già sì buoni risultati dapprima all'Andreocci e quindi al Pellizzari si potesse arrivare alla sintesi della α tetrazina



o per lo meno ad un corpo della formola seguente



(α isodiidrotetrazina)

ed a tal fine si mescolarono 5 gr. di paraurazina con 10 gr. di pentasolfuro di fosforo, finamente polverizzati, e si scaldò, innalzando lentamente la temperatura in un bagno a olio.

A 180° la massa si raggrumò, fra 210° e 215° si fece pastosa, si sviluppò dell'acido solfidrico e si subblimò del solfo sulle pareti del recipiente; a 224° si ebbe un forte sviluppo di idrogeno solforato che cessò quasi subito: si arrestò allora il riscaldamento.

La massa raffreddata si presentava dura, opaca, di color grigio, che trattata con acqua alcalinizzata con potassa vi si disciolse quasi completamente sviluppando idrogeno solforato. La parte insolubile era costituita da solfo. Il liquido fu riscaldato per eliminare completamente H^2S e quindi trattata con solfato di rame; si ottenne un leggero precipitato verdastro che fu separato: dal liquido neutralizzato con ammoniaca e quindi acidificato con acido acetico, si ottenne un copioso precipitato verde azzurro che fu raccolto ed accuratamente lavato.

Posto in sospensione nell'acqua fu trattato con una corrente di H^2S; si separò il solfuro di rame che si era precipitato ed il liquido trattato con idrato di bario per eliminare l'acido solforico che poteva contenere fu infine sottoposto ad una *corrente di* biossido di carbonio per togliere l'eccesso di idrato di bario.

Separato che fu il carbonato di bario, il liquido completamente liberato dalle materie estranee venne evaporato a bagno maria sin quasi a secchezza e poscia posto nell'essiccatore ad acido solforico.

La sostanza così ottenuta è amorfa, di color giallo chiaro e molto deliquescente.

Non si fonde neanche oltre i 300°, scaldata su lamina di platino volatizza completamente senza fondere neanche ad elevatissima temperatura.

L'analisi qualitativa elementare dimostrò la presenza del carbonio, dell'azoto e dell'idrogeno; le analisi quantitative però dettero risultati assolutamente negativi di fronte ai numeri calcolati e per l' α tetrazina e per la isodiidrotetrazina.

Altre porzioni di sostanza ottenute riscaldando la paraurazina ed il pentasolfuro di fosforo ad una temperatura inferiore lasciando che la reazione si compiesse lentamente dettero pure all'analisi risultati discordanti con quelli ottenuti dal prodotto della prima reazione.

Di fronte alla difficoltà di ulteriore depurazione del corpo ottenuto e di fronte ai risultati analitici avuti non credemmo di dovere più oltre insistere in questi tentativi.

Azione dell'idrazodicarbonamide sulla fenilidrazina.

Poichè Pinner [1] aveva ottenuto partendo dalla fenilidrazina il fenilurazolo, anche noi tentammo se per azione dell'idrazodicarbon imide sulla fenilidrazina fosse possibile arrivare alla fenilparaurazina secondo la seguente equazione

$$\begin{array}{l} HN-CO-NH^2 \\ | \\ HN-CO-NH^2 \end{array} + \begin{array}{l} H\,NC^6H^5 \\ | \\ H\,NH \end{array} = \begin{array}{l} HN-CO-N-C^6H^5 \\ | \qquad\qquad | \\ HN-CO-NH \end{array} + 2\,NH^3$$

[1] Ber. XX, pag. 2358.

A tale scopo si posero a reagire in una bevuta a bagno di olio pesi proporzionali ad una molecola di fenilidrazina e ad una di idrazodicarbonamide. Il miscuglio fra 220° a 230° si fa pastoso e si rigonfia, sviluppando molta ammoniaca: dopo qualche tempo la massa diventa liquida e si produce abbondante schiuma e dopo circa un'ora e mezza di riscaldamento lo sviluppo di ammoniaca è presso che cessato.

Per raffreddamento il liquido si rapprende in una massa gialla rossastra, vetrosa, e trasparente. Il prodotto viene ripreso con alcool facendo bollire per qualche tempo con refrigerante a riflusso. La massa si scioglie quasi completamente lasciando indietro una piccola quantità di sostanza bianca che è idrazodicarbonamide.

Dall'alcool evaporato lentamente non si ottenne alcun prodotto cristallizzato; ma alla fine la solita massa giallo rossiccia e vetrosa.

Questa allora fu trattata con acqua facendo bollire per qualche tempo: l'acqua disciolse una parte del prodotto colorandosi in giallo mentre l'altra assunse un aspetto catramoso. Si decantò e si riprese parecchie volte con acqua bollente il catrame formatosi.

Le diverse soluzioni decantate lasciarono depositare, per raffreddamento, naturalmente in quantità decrescente, una sostanza bianca cristallina.

È bene tener conto solamente delle prime porzioni che si depongono, perchè le ultime sono inquinate da prodotti catramosi.

Del residuo rimasto dal trattamento con acqua non si tenne conto perchè non si presentava di un aspetto che incoraggiasse al suo studio; infatti trattato con diversi solventi fornì sempre prodotti catramosi.

Separata la sostanza bianca cristallina, il liquido fu portato a secchezza a bagno maria. Si ebbe come residuo insieme ad una sostanza gelatinosa gialliccia dell'altra sostanza bianca disseminata nella massa dalla quale fu separata trattando con poca acqua, poichè, mentre la sostanza gelatinosa è solubilissima in acqua fredda l'altra lo è poco.

Si tirò nuovamente a siccità la soluzione e si ripetè il tratta-

mento sino a che non si separò più sostanza bianca e la massa gelatinosa gialliccia si presentò perfettamente trasparente.

Così depurata la sostanza venne esiccata nel vuoto entro esiccatore ad acido solforico. Polverizzata si presenta sotto forma di una polvere bianca gialliccia, insolubile in alcool, etere, acetone, benzina, cloroformio, solfuro di carbonio: solubile in etere acetico ed acido acetico da cui però non cristallizza: è solubilissima in acqua, da cui non cristallizza, ed è igroscopicissima.

Scaldata, a 94-95^0 diventa pastosa, a 115-117^0 liquida ma opaca, a 155^0 si decompone con svolgimento di bolle gassose.

La sostanza bianca cristallina ottenuta dalle diverse porzioni di acqua con cui si spossò la massa catramosa, fu sciolta in alcool bollente decolorata con nero animale cristallizzata parecchie volte da questo solvente. Si presenta in piccole scagliette bianche lucenti che fondono a 259-260^0.

Tutte le proprietà e i risultati analitici concordano con i dati descritti da Pinner per il fenilurazolo e noi adunque ci troviamo in presenza di questa sostanza. Infatti:

gr. 0,1112 di sostanza diedero cc. 23,4 di azoto alla temperatura di 19^0 ed alla pressione di mm. 752,4;

gr. 0,106 di sostanza fornirono poi gr. 0,2102 di CO^2 e 0,043 di H^2O; da cui

	trovato	calcolato per $C^8O^2N^3H^7$
C %	54,07	54,23
H „	4,33	3,95
N „	23,95	23,72

Le analisi istituite sulla polvere bianca gialliccia non hanno dato risultati troppo soddisfacenti e concordanti fra di loro.

Essi si discostano alquanto dalle cifre calcolate per la supposta fenilparaurazina; infatti:

gr. 0,19 di sostanza diedero cc. 50 di azoto alla press. di 750 mm. ed alla temp. di 17^0 corrispondenti a cc. 45,95 a t. 0^0 e p. 760 mm.

gr. 0,1394 di sostanza fornirono gr. 0,2505 di CO^2 e gr. 0,0661 di H^2O; da cui

	trovato	calcolato per $C^5O^2N^4H^8$
C %	49,00	50,00
H „	5,25	4,16
N „	30,25	28,12

È evidente che le cifre che abbiamo qui sopra riportato, e che fra parecchie analisi sono quelle che più si avvicinano al calcolato, non ci autorizzano a concludere con sicurezza che la sostanza ottenuta sia la fenil paraurazina cercata.

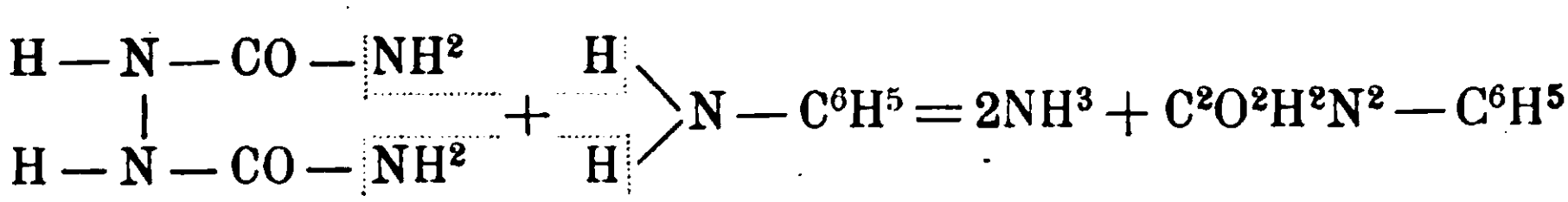
Parlerebbe in favore il fatto che la soluzione di questa sostanza trattata con nitrato di argento, dà un abbondante precipitato insolubile; ma però anche la determinazione di argento eseguita su questo precipitato ben lavato e seccato, non ha fornito risultati esatti.

Si è tentata la preparazione di altri derivati, fra cui il derivato acetilico, ma non si è mai arrivati ad ottenere prodotti cristallizzabili e facilmente depurabili.

Molto probabilmente il prodotto da noi ottenuto è realmente fenilparaurazina inquinata però da prodotti secondari da cui non è possibile separarla convenientemente.

Che questi prodotti si formino in abbondanza è dimostrato evidentemente, e dall'abbondante residuo catramoso e dalla notevole quantità di fenilurazolo che noi abbiamo separato.

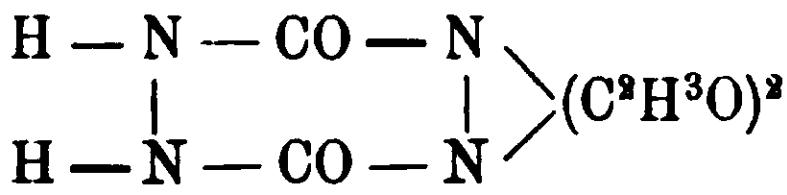
La formazione di questo prodotto non è facile a spiegarsi; tuttavia si potrebbe ammettere in via ipotetica che una parte di fenilidrazina decomponendosi desse luogo a formazione di anilina che alla sua volta potrebbe reagire sull'idrazodicarbonamide secondo la seguente equazione:



$$\begin{matrix} H-N-CO-NH^2 \\ | \\ H-N-CO-NH^2 \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ \\ H \end{matrix}\Big\rangle N-C^6H^5 = 2NH^3 + C^2O^2H^2N^2-C^6H^5$$

Descrizione di alcuni derivati della paraurazina.

Diacetilparaurazina.



$$\begin{matrix} H-N-CO-N \\ | \qquad\quad | \\ H-N-CO-N \end{matrix}\Big\rangle (C^2H^3O)^2$$

A confermare maggiormente l'analogia esistente fra l'urazolo e

la paraurazina abbiamo preparato alcuni derivati che ora passiamo a descrivere.

Come già Cuneo [1] preparò dei derivati acetilici dell' urazolo per azione dell' anidride acetica, così noi facemmo agire la detta anidride sulla paraurazina riscaldando all' ebollizione questi due prodotti per circa mezz'ora sino a che la paraurazina si fosse completamente disciolta nell'eccesso di anidride acetica.

L'azione di questa è però troppo energica perchè non si ottenne alla fine che un prodotto resinoso: si ottenne invece un buon risultato facendo agire l'acido acetico glaciale nelle stesse condizioni ma protraendo l' ebollizzione per circa 8-10 ore, sino a completa soluzione della paraurazina.

Per evaporazione della soluzione si ottenne un denso sciroppo giallastro solubile in acqua, insolubile in alcool ed etere. Fu perciò lavato a più riprese con alcool e quindi esiccato sotto campana ad acido solforico.

L'analisi dimostrò che il prodotto ottenuto era il derivato biacetilico della paraurazina. Infatti

gr. 0,137 di sostanza fornirono cc. 38,8 di azoto alla press. di 752,5 ed alla temp. di 18° equivalente a cc. 30,9 a t. 0 e pr. 760 mm.

gr. 0,223 di sostanza dettero CO^2 gr. 0,2931 H^2O 0,0798, da cui:

	trovato	calcolato $C^2O^2N^4H^2(C^2H^3O)^2$
C %	35,85	36,00
H „	3,98	4,00
N „	28,21	28,00

Monoacetilparaurazina.

$$\begin{array}{l} H-N-CO-N-H \\ \quad\;\; | \qquad\quad\;\; | \\ H-N-CO-N-C^2H^3O \end{array}$$

Si ottiene facilmente sciogliendo in acqua calda la diacetilparaurazina ed evaporando lentamente la soluzione a bagno maria. Per raffreddamento si depositano dei cristalli in forma di pic-

[1] Atti della Soc. Ligustica di Sc. Nat., anno V, fasc. III.

cole scagliette bianche che si decompongono a 235° senza fondere.

Sono poco solubili in acqua fredda; molto nella calda; poco solubili in alcool ed etere freddi solubilissimi a caldo.

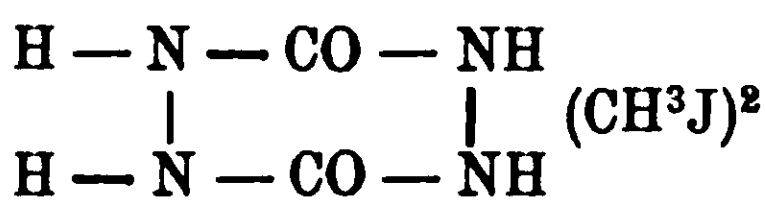
Una determinazione di azoto diede i seguenti risultati.

Sostanza gr. 0,120, azoto cc. 38 alla press. di 753,7 mm. ed alla temp. di 21° equivalenti a cc. 34,3 a t. 0 e press. 760 mm.

	trovato	calcolato per $C^2O^2N^4H^3(C^2H^5O)$
N %	35,75	35,44

AZIONE DELLO IODURO DI METILE SULLA PARAURAZINA.

Biiododimetilparaurazina.



Se si pone a reagire la paraurazina, in tubo chiuso alla temperatura di circa 150°, con quattro volte il suo peso di alcool metilico e la corrispondente quantità di ioduro di metile e potassa caustica il prodotto che si ottiene è una sostanza catramosa rossastra non depurabile nè analizzabile.

Se però si sopprime la potassa la reazione è meno profonda e si è potuto separare un composto che è il biiodometilderivato della paraurazina.

Si scaldò a 150° per 14-16 ore una parte di paraurazina con 4 di alcool metilico ed una di ioduro di metile e dopo raffreddamento si notò entro al tubo un liquido diviso in due strati di cui il superiore colorato in giallo chiaro, l'inferiore giallo rossastro ed al fondo una sostanza bianca cristallizzata poco solubile in alcool.

Fu quindi lavata con alcool e ripresa con acqua in cui si disciolse rapidamente.

Si evaporò la soluzione e per raffreddamento si ottennero dei cristalli lamellari bianchi pochissimo solubili in alcool ed etere a freddo, assai a caldo.

All' aria dopo qualche tempo si alterano, anche se difesi dalla luce, trasformandosi in una sostanza pastosa gialla che col tempo si fa rossastra.

Riscaldati a 190° ingialliscono, a 200° si fanno bruni e si decompongono senza prima fondere.

All'analisi si ebbe:

Sostanza gr. 0,133, azoto cc. 16,8 alla temp. di 21° ed alla pressione di 755,5 equivalenti a cc. 15,2 a 0° e 760 mm.

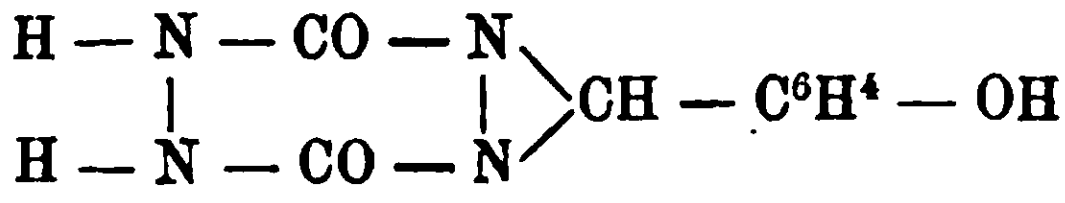
gr. 0,1025 di sostanza fornirono pure gr. 0,0547 di argento. Da cui:

	trovato	calcolato per $C^2N^4H^7O^2(CH^2J)^2$
N %	14,29	14,00
J „	62,82	63,18

Combinazioni della paraurazina con le aldeidi e chetoni.

Dalle esperienze eseguite risulta che la paraurazina può combinarsi con i chetoni a seconda della loro natura con una o con due molecole, mentre che per le aldeidi la reazione avviene sempre fra una molecola di paraurazina ed una di aldeide.

Salicilparaurazina.

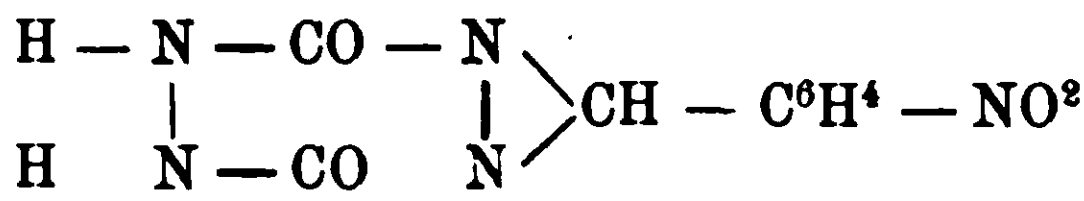


Questo derivato è stato ottenuto riscaldando una parte di paraurazina con quattro volte la quantità corrispondente di aldeide salicilica, alla temperatura di 190-200° per circa un'ora, sino a che la paraurazina si fosse completamente disciolta. Il prodotto ripreso con alcool dette per raffreddamento delle piccole scagliette bianche lucenti che fondono a 219°. Essi sono poco solubili in alcool a freddo, assai a caldo, pochissimo solubili in etere a freddo poco nel caldo, insolubili in acqua.

gr. 0,127 di sostanza diedero cc. 29,5 di azoto alla temp. di 20° ed alla press. di 744,6 mm. corrispondenti a cc. 25,6 a t. 0 e p. 760 mm.; da cui

	trovato	calcolato por $C^2O^2N^4H^2 = CH - C^6H^4 - OH$
N %	25,21	25,45

Metanitrobenzalparaurazina.



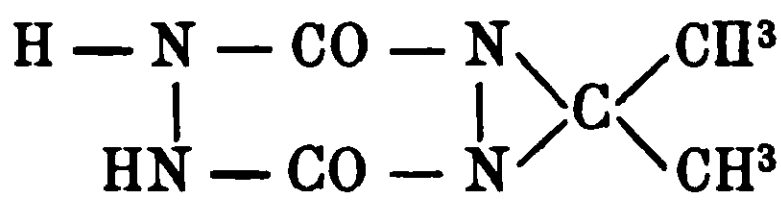
Si ottenne analogamente alla precedente scaldando a 150° per qualche ora paraurazina ed aldeide metanitrobenzoica.

Sono minutissimi cristalli insolubili in acqua ed alcool, solubili in etere.

gr. 156 di sostanza fornirono cc. 35,7 di azoto alla temp. di 0 e 760 di press.; da cui

	trovato	calcolato per $C^2O^2N^4H^2{=}CH - C^6H^4NO^2$
N %	28,52	28,11

Acetonparaurazina



Si ottenne facendo bollire lungamente la paraurazina in un eccesso di acetone fino a completa soluzione.

Per evaporazione del solvente si ottennero delle piccole scagliette bianche poco solubili a freddo in acqua ed in alcool, solubilissime a caldo quasi insolubili in etere pochissimo in acido acetico freddo assai nel caldo.

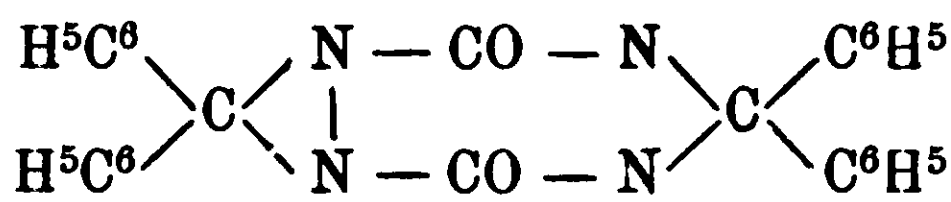
Ricristallizzate dall'alcool fusero a 203°-204° dando un liquido giallo.

Gr. 0,159 di sostanza fornirono c. c. 51,2 di azoto alla press. di 750^{mm} ed alla temperatura di 23° equivalenti a c.c. 45,5 alla press. di 760^{mm} ed alla temper. di 0°.

Da cui:

	trovato	calcolato per $C^2O^2N^4H^2{=}C{=}(CH^3)^2$
N %	35,79	35,89

Dibenzofenonparaurazina



Questo derivato è stato ottenuto riscaldando fra 250°-260° una parte di paraurazina con quattro volte la quantità corrispondente di benzafenone.

Si ottiene una massa bruna solida, parte solubile in alcool parte no. La porzione solubile è costituita dall' eccesso di benzafenone che non ha preso parte alla reazione.

La porzione insolubile è però solubile in molto etere che si colora in giallo chiaro e che per evaporazione deposita delle piccole scagliette giallo chiare. Per ripetute cristallizzazioni si ottiene un prodotto puro ed in cristalli abbastanza grossi fondenti a 164°.

Sono insolubili in acqua ed alcool, solubili in etere ed acido acetico caldo.

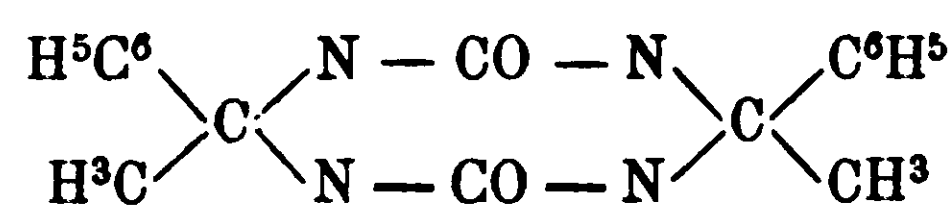
Una determinazione di azoto fornì i dati seguenti:

Sostanza gr. 0,250; N, c. c. 28 alla temperatura di 19° ed alla Press. di 751,4 equivalenti a c. c. 25,4 a 0° e 760^{mm}.

Da cui:

	trovato	calcolato per $C^2O^2N^4[C^6H^5)^2{=}C]^2$
N %	12,70	12,62

Biacetofenon paraurazina



Si operò come sopra facendo reagire una molecola di paraurazina con due di acetofenone riscaldando per qualche ora fra 200°-205°. Per raffreddamento si ottenne una massa cristallina che fa pressata fra carta assorbente per liberarla dall'olio da cui era inquinata: disciolta in alcool caldo cristallizzò per raffreddamento in bei cristalli gialli. Per ripetute cristallizzazioni si ottenne un prodotto puro fondente a 124°; insolubile in acqua, assai solubile a freddo in etere, alcool, acido acetico ed acetone, solubilissimo a

caldo negli stessi solventi indicati; solubilissimo anche a freddo nel cloroformio.

Gr. 0,180 di sostanza fornirono c. c. di N alla pressione di 752,2^{mm} ed alla temperatura di 16^0 corrispondenti a c. c. 24,9 a 0^0 e 760^{mm}.

Da cui:

	trovato	calcolato per $C^{18}O^2N^4H^{16}$
N %	17,30	17,50

Il Dottor Tacconi dell'Istituto di Mineralogia dell'Università di Pavia ha gentilmente esaminato i cristalli delle due sostanze sopradescritte, e ci ha comunicato i dati seguenti:

Biacetofenonparaurazina: Sistema cristallino: Monoclino.

Gruppo oloedrico. $a : b : c = 1,3310 : 1 : 1,1675$

$\beta = 76^0,17'$.

Forme osservate:

[100] [010] [001] [110] [111]

Angoli	Num.	Limiti	Medie	Calcolati
(100)-(001)	4	76^0,16′-76^0,19′	76^0,17′	—
(110)-(100)	4	52 ,16 -52 ,26	52 ,17	—
(001)-(111)	4	49 ,33 -49 ,38	49 ,35	—
(110)-(001)	4	81 ,30 -81 ,58	81 ,41	81^0,39′ $^1/_2$
(100)-(111)	2	53 ,6 -53 ,14	53 ,12	53 ,16
(111)-(1$\bar{1}$1)	—	—	74 ,59	74 ,59 $^1/_2$
(110)-(111)	3	31 ,41 -32 ,5	52 ,1	32 ,18
(010)-(110)	4	37 ,40 -37 ,44	37 ,42	37 ,44
(010)-(111)	2	52 ,27 -52 ,40	52 ,52	52 ,30

Cristalli di color giallo-citrino, generalmente tabulari per grande sviluppo della [100].

Sviluppo molto limitato della [010] che in alcuni dei cristalli esaminati manca affatto.

Non venne osservata traccia di sfaldatura.

Doppia rifrazione molto forte.

Cristalli leggermente pleocraici dal giallo verdognolo all'incoloro.

$\alpha < 1{,}66$ (monobromonaftalina)
$\gamma < 1{,}66$ id.

Dibenzofenonparaurazina: Sistema cristallino: Monoclino.

Gruppo oloedrico. $a : b : c = 4{,}0054 : 1 : 2{,}9889$

$\beta = 85^0{,}29'\,{}^1/_2$

Forme osservate:

[100] [001] [101] [101] [110] [111]

Angoli	Num.	Limiti	Media	Calcolati
(001)-(100)	17	85°,23′-85°,32′	85°,29 ½′	—
(101)-(001)	6	35 ,2 -35 ,19	35 ,6 ½	—
(100)-(110)	14	75 ,44 -76 ,6	75 ,56	—
(100)-(101)	5	50 ,19 -50 ,35	50 ,23 ½	50°,37′
(101)-($\bar{1}$01)	8	37 ,37 -38 ,14	37 ,58 ½	38 ,20
($\bar{1}$01)-($\bar{1}$00)	7	56 ,13 -56 ,37	56 ,24 ½	56 ,14
(110)-($\bar{1}$10)	9	27 ,21 -28 ,8	27 ,55 ½	28 ,8
(001)-($\bar{1}$11)	4	72 ,34 -73 ,1	72 ,48 ½	72 ,58 ½
(001)-(110)	11	88 ,54 -89 ,4	88 ,57 ½	88 ,54 ½
($\bar{1}$01)-($\bar{1}$11)	2	67 ,55 -68 ,4	67 ,59 ½	68 ,4
($\bar{1}$10)-(11$\bar{1}$)	3	18 ,10 -18 ,11	18 ,10 ½	18 ,8
(101)-(110)	1	—	80 ,59	81 ,5

Sfaldatura perfetta secondo (100) incompleta secondo (101). Piani degli assi ottici normali al piano di simmetria. Cristalli otticamente positivi.

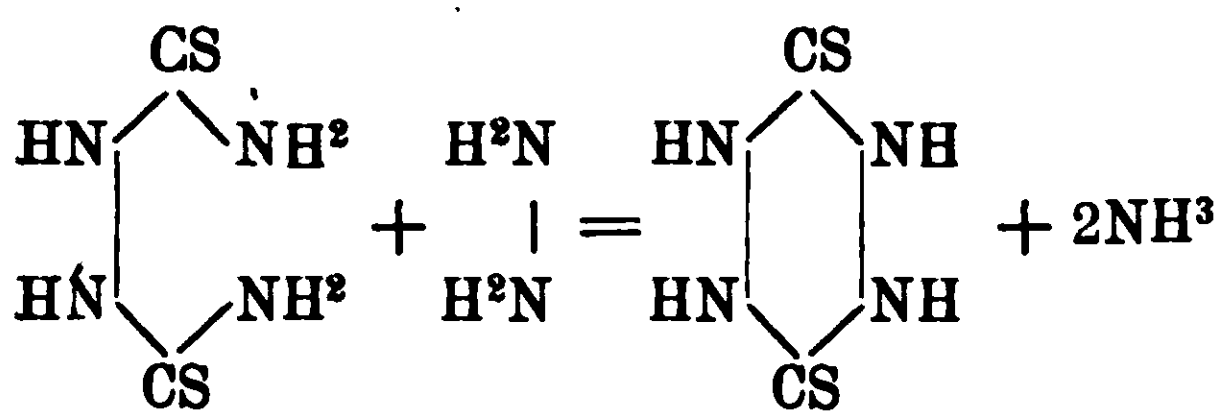
Da (100) escono poco inclinate le bisettrici acute. Doppia rifrazione energica.

α lievemente inferiore di 1,66 (monobromonaftalina).

Dal confronto del rapporto parametrico delle due sostanze sopradescritte si scorge che quello della dibenzofenonparaurazina è circa uguale al triplo del rapporto parametrico della biacetofenonparaurazina.

Azione della ditioidrazodicarbonamide sull'idrato d' idrazina.

Si prevedeva che la ditioidrazodicarbonamide che differisce dall'idrazodicarbonamide per contenere due atomi di solfo al posto dei due di ossigeno dovesse reagire analogamente dando luogo alla formazione della ditioparaurazina secondo questa equazione.



Quanto da noi si supponeva infatti si è verificato; però si dovè modificare il metodo con cui uno di noi aveva precedentemente ottenuto la paraurazina.

Riscaldando quantità equimolecolari di ditioidrazodicarbonamide e solfato di idrazina verso 180° si nota un leggero sviluppo di H^2S; a 190° la massa si fa pastosa, ingiallisce, si rigonfia e dà un forte sviluppo di ammoniaca.

Per raffreddamento la massa si fa solida. Ripresa con acqua parte se ne disciolse parte no; la parte insolubile era solfo; la parte solubile che si depose per evaporazione dell'acqua era amorfa, incristallizzabile; alterabile verso i 300°, non fusibile neanche verso i 350°.

Le analisi non dettero buoni risultati.

Si pensò allora di tenere altra via e di fare cioè reagire la ditioidrazodicarbonamide sulla soluzione alcoolica di idrato d' idrazina.

A questo scopo, preparata la soluzione alcoolica di idrato di idrazina, decomponendo un dato peso di solfato ben polverizzato con l'equivalente quantità di idrato di sodio in soluzione concentrata, e separato il solfato di sodio mercè l'aggiunta di notevole quantità di alcool assoluto, fu posta a reagire con la ditioidrazodicarbonamide facendo bollire in palloncino munito di refrigerante a ricadere. L'idrato di idrazina fu impiegato in proporzione un po' superiore alla teorica.

Durante l'ebollizione si sviluppò ammoniaca e piccole quantità di idrogeno solforato.

Si protrasse l'ebollizzione lungamente sino a che non si svilupparono che traccio di ammoniaca.

Dopo raffreddamento si separò una sostanza bianca che era ditioidrazodicarbonamide che non aveva reagito.

Per evaporazione si ottenne: un residuo confusamente cristallino leggermente colorato in rosso violaceo solubilissimo in alcool diluito ed acqua.

A causa della sua grande solubilità non si riusciva a depurarlo convenientemente; allora alla soluzione acquosa si aggiunse qualche goccia di acido cloridrico che immediatamente produsse un precipitato cristallino bianco poco solubile in acqua fredda, assai nella calda. Con varie cristallizzazioni si ottenne un prodotto a punto di fusione costante cristallizzato in belli aghi bianchi lucenti.

Le analisi hanno dimostrato trattarsi del cloridrato di ditiopauraurazina fusibile a 231°-232°.

Gr. 0,268 di sostanza fornirono gr. 0,210 di cloruro di argento.

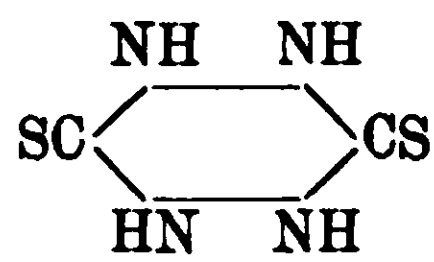
Gr. 0,2436 di sostanza svilupparono c. c. di N. 66 alla pressione di 749^{mm} ed alla temperatura di 23° equivalenti a c. c. 58,6 di N a 0° e 760^{mm}.

Gr. 0,3408 fornirono gr. 0,161 di CO^2 e gr. 0,084 di H^2O.

Da cui:

	trovato	calcolato per $C^2N^4S^2H^4,HCl$
C %	12,88	13,00
H	2,72	2,71
N	30,12	30,35
Cl	19,36	19,24

Ditioparaurazina



Si ottiene trattando con acqua di barite il cloridrato sopra descritto ed eliminando l'eccesso di idrato di bario con corrente di CO^2.

Per concentrazione della soluzione si ottengono dei piccoli cristalli bianchi che cristallizzati fondono costantemente a 198°-199°.

L'analise dette i seguenti risultati:

Gr. 0,258 di sostanza fornirono gr. 0,1448 di CO^2 e gr. 0,066 di H^2O.

Gr. 0,1035 svilupparono c. c. 34,8 di N alla pressione di 748^{mm} ed alla temperatura di 18°, 5 equivalenti a c. c. di N 31,5 a 0° e 760^{mm}.

Gr. 0,1198 dettero gr. 0,378 di SO^4Ba.

Da cui:

	trovato	calcolato per $C^2S^2N^4H^4$
C %	16,34	16,21
H	2,82	2,70
N	38,07	37,83
S	43,32	43,24

La ditioparaurazina è molto solubile in acqua pochississimo in alcool concentrato insolubile negli altri comuni solventi. La soluzione acquosa precipita con nitrato di argento il rispettivo sale. A differenza della paraurazina non fornisce facilmente sali con i metalli alcalini o terroso-alcalini, mentre invece si combina agli acidi. Ha reazione leggermente alcalina.

Si combina facilmente con le aldeidi. È probabile che ugualmente si comporti con i chetoni, ma non possiamo asserirlo non avendo avuto nè tempo nè sostanza disponibile per tentare la reazione.

Sale di argento della ditiparaurazina

$C^2S^2N^4H^3Ag$

Se la soluzione acquosa di ditioparaurazina viene trattata con nitrato di argento si ottiene un precipitato bianco, che è solubile nell'acqua bollente da cui per raffreddamento cristallizza in belle fogliette bianche. Esse sono costituite dal sale di argento della ditioparaurazina come la dimostra la determinazione dell'argento.

Infatti gr. 0,203 di sostanza seccata alla stufa a 100° fornirono gr. 0,859 di Ag.

	trovato	calcolato per $C^2S^2N^4H^3Ag$
Ag %	42,31	42,35

Benzal e salicil ditioparaurazina

Abbiamo ottenuto questi due prodotti di condensazione riscaldando soluzioni alcooliche di benzaldeide e salicilaldeide con la ditioparaurazina.

Il prodotto di condensazione della benzaldeide si ottiene cristallizzato per evaporazione della soluzione alcoolica; sono cristallini gialli fusibili a 215° decomponibili a 220°.

Il prodotto di condensazione della salicilaldeide poco solubile in alcool si separa dalla sua soluzione a mano a mano che si forma. Sono cristallini gialli fondenti a 226° con decomposizione.

Ancora non è stata eseguita la loro analisi e ci riserbiamo di farla e pubblicarla insieme allo studio di altri derivati della ditioparaurazina.

Pavia, laboratorio di Chimica Generale, Luglio 1901.

Sulla riduzione elettrolitica dei nitrocorpi aromatici nelle ammine corrispondenti;

nota del Dott. ALBERTO CHILESOTTI.

(Giunta il 12 settembre 1901)

Numerose ricerche sulla riduzione elettrolitica dei nitrocorpi aromatici avevano già portato alla conoscenza delle condizioni nelle quali era possibile ottenere nel modo più facile gli idrossilamminderivati (1) (rispettivamente gli ammidofenoli (2) o gli azossi- (3) gli azo- (4) od idrazocomposti (5) e rispettivamente le benzidine (6), quando non era stato ancora trovato un metodo per la preparazione elettrolitica delle ammine.

Era stato bensì osservato da parecchi sperimentatori che in diverse circostanze si formavano anche le ammine come prodotto secondario di queste riduzioni elettrolitiche.

Le osservazioni più importanti intorno a questo fatto spettano all'Elbs. Egli aveva constatato che sostituendo un catodo di platino con uno di zinco (7) o di piombo (8) nella riduzione elettrolitica del nitrobenzolo in soluzione alcoolico-acquosa fortemente acida o rispettivamente in soluzione acetico-solforica si favoriva notevolmente la formazione di anilina.

Lo stesso sperimentatore aveva cercato di spiegare l'influenza della natura del catodo sui prodotti della elettrolisi ammettendo che i metalli da lui adoperati, lo zinco cioè ed il piombo, potessero direttamente ridurre il nitrobenzolo ad anilina andando nello stesso tempo in soluzione in forma di sali, mentre la corrente elettrica nel successivo istante li precipitava nuovamente allo stato metallico al catodo. A giustificare poi questa sua ipotesi, l'Elbs

(1) Haber, Zeitschr. für Elektrochemie 5, 77.
(2) Gattermann, Ber. d. D. Chem. Ges. 26, 1844; 27, 1927.
(3) Löb, Zeitschr. für Elektroch. 7, 334, e 336.
(4) Elbs, Zeitschr. für Elektroch. 5, 108; 7, 133 e 141.
(5) Id. id.
(6) Loc. cit.
(7) Elbs, Chem. Zeitg. 17, 209.
(8) „ Zeitft f. Elektroch. 2, 473.

faceva osservare che effettivamente nel liquido catodico si riscontravano, sia pure in piccola quantità, questi metalli costituenti il catodo.

Non mancarono però le critiche a questo modo di interpretare il fenomeno, non ritenendosi verosimile che un metallo che fungeva da catodo potesse durante l'elettrolisi andare in soluzione e nelle stesse condizioni venire ridotto dalla corrente.

Il Haber (1) credette si potesse dare una più logica spiegazione a questi fatti facendoli rientrare nel campo di una teoria da lui sviluppata, secondo la quale i fenomeni della riduzione elettrolitica sarebbero strettamente dipendenti dal potenziale catodico.

Si può constatare in fatti che, ad eguale densità della corrente, che passa attraverso una soluzione di nitrobenzolo si stabilisce ad un catodo di zinco un potenziale più positivo che ad uno simile di platino e si può quindi, secondo il Haber, ammettere che a contatto del primo l'energia di riduzione sia più elevata e che perciò si possa ottenere una quantità maggiore di anilina, che quando si faccia uso di un catodo di platino.

Il Haber però non esclude che in qualche caso si debba ritenere che il metallo catodico possa esercitare un'azione catalitica ed il Müller (2) ebbe pure ad osservare qualche fatto che era in contradizione alla teoria sopra citata e per il quale sembrava pure doversi ammettere tale azione.

A questi brevi cenni sulla teoria relativa al nostro argomento aggiungerò che era stato già brevettato anche un metodo per ridurre elettroliticamente il nitrobenzolo ad anilina facendo uso di elettrodi oscillanti (3).

Ma questo problema non fu risolto praticamente ed in modo completo che più tardi con l'ingegnoso processo descritto nei due brevetti (4) della ditta C. F. Boehringer e Söhne di Waldhof presso Mannheim e con la più recente pubblicazione dell'interessante lavoro di Elbs e Silbermann (5).

Dai dati dei brevetti sopra ricordati risulta che si possono ot-

(1) Haber, Zeitschr. f. Elektroch. 4, 506 — Zeitsft. f. phys. Chem. 32, 255.

(2) Müller, Zeitschn. f. anorg. Chem. 26, 1.

(3) Kendall, D. R. P. 21131.

(4) D. R. P. 116942 del 24 Maggio 1899 e 117007 del 10 Aprile 1900.

(5) Elbs e Silbermann. Zeitschr. f. Elektroch. 7, 589.

tenere facilmente e con buon rendimento le ammine riducendo elettroliticamente i nitrocomposti sciolti o sospesi in soluzione acquosa acida facendo uso di un catodo di stagno o di un liquido catodico contenente piccole quantità di sali di stagno o di rame o di mercurio o del ferro o del cromo trivalenti. Secondo Elbs e Silbermann si ottengono pure ottimi risultati adoperando un elettrolito non troppo fortemente acido ed un catodo di piombo.

È appunto sul metodo Boehringer che io eseguii queste mie ricerche dietro consiglio del Prof. Foerster, il quale desiderava conoscere nei suoi particolari il modo migliore e più semplice di eseguire in laboratorio la preparazione elettrolitica delle ammine aromatiche allo scopo di farne in seguito un tema per le esercitazioni dei suoi scolari. Credo opportuno far rilevare questo particolare perchè la prima parte di questo mio lavoro potrà più che altro presentare qualche interesse per la conoscenza di quei dati sperimentali che possono essere utili a chi voglia eseguire in laboratorio queste riduzioni elettrolitiche.

E quantunque queste mie ricerche non abbiano che confermato l'alta importanza di questo processo elettrolitico, come fu contemporaneamente a me stabilito dalle ricerche del Häussermann (1), spero questa mia pubblicazione non sarà priva di scopo non solo per le considerazioni teoriche, che cercai di dedurre da alcuni miei esperimenti, ma anche per essermi riuscito di porre in evidenza, che il metodo Boehringer può dare ottimi resultati, anche quando non si voglia strettamente attenersi a determinate condizioni sperimentali.

A chi in fatti voglia confrontare i dati dello mie esperienze con quelli riferiti nei brevetti da me citati sarà facile accorgersi che spesso gli uni si scostano notevolmente dagli altri, avendo io eseguito quasi tutte le mie ricerche indipendentemente da questi ultimi e conoscendo il metodo Böhringer soltanto per sommi capi, secondo i referati della Zeitschrift für angewandte Chemie (2).

---

(1) Häussermann, Zeitschr. f. angew. Ch. 3, 380.

(2) Zeitschr. f. angew. Ch. 64 e 142 (1901).

Parte sperimentale.

L'apparecchio, che servì per queste ricerche era semplicissimo: in un bicchiere di vetro assai robusto, alto 16 e del diametro di 10,5 cm., stava un vaso poroso di forma cilindrica alto 14 cm. e del diametro di 6,5 cm. Questo vaso, nel cui interno era sospeso l'anodo, costituito di una lamina di piombo di (10 × 8) cmq. ravvolto a forma di cilindro e fissato ermeticamente ad un turacciolo di sovero, conteneva circa 200 cmc. di acido solforico diluito al 9 %.

Il turacciolo, attraverso il quale passava un' appendice stretta ed allungata dell' anodo la quale serviva a condurvi la corrente, chiudeva ermeticamente il vaso poroso e portava un tubo di vetro per mezzo del quale venivano condotti all' esterno i gas che si sviluppavano nello spazio anodico.

Questa precauzione si mostrò necessaria specialmente quando il liquido catodico era una soluzione cloridrica, per evitare che il cloro, che in questo caso si sviluppava all'anodo, venisse ad alterare i prodotti della riduzione.

Il catodo era costituito di una rete metallica, di forma rettangolare alta 7,5 lunga 25 cm. e costituente un mantello cilindrico aderente alla parete esterna del vaso poroso.

Nell'interspazio compreso tra il vaso poroso ed il bicchiere stava il liquido catodico, che veniva agitato durante l' elettrolisi per mezzo di un anello di vetro, cui, a mano, si poteva imprimere un movimento dall'alto in basso e viceversa.

Questo apparecchio era posto poi in un recipiente piuttosto ampio, che si riempiva di acqua fredda, per evitare un troppo elevato riscaldamento dell' elettrolito, per effetto della corrente elettrolizzante.

A questo modo la temperatura saliva nei primi dieci minuti della elettrolisi a 40-45^0 e poi lentamente al più a 50^0. Se si voleva ottenere una temperatura più alta bastava riscaldare l' acqua di questo recipiente esterno con una lampada regolata in modo da avere la temperatura voluta costante. Ed all'incontro, se era necessario operare ad una temperatura di circa 20^0, si lasciava circolare dell'acqua fredda della conduttura sia in questo recipiente

esterno che nello spazio anodico, dove in questo caso l'anodo adoperato di solito veniva sostituito da un serpentino di tubo di piombo, che serviva anche da refrigerante. È bene ricordare che per ogni nuova operazione si rinnovava anche il liquido anodico e si puliva perfettamente, con cura, sia l'anodo che il catodo.

Il liquido catodico, che serviva per l'elettrolisi, veniva sempre così preparato: ad una soluzione di acido cloridrico o solforico di nota concentrazione e contenente la quantità voluta del sale metallico, si aggiungeva nello spazio catodico stesso il nitrocomposto sciolto precedentemente in una piccola quantità di alcoole, e questo solo allo scopo di poter ottenere più facilmente una buona emulsione dei nitrocorpi, che, essendo pochissimo solubili nella soluzione acquosa acida, richiedono di venire finamente divisi.

Per la stessa ragione l'esperienza ci ha insegnato che è vantaggioso, nel caso di nitrocomposti solidi alla temperatura ordinaria, di riscaldare l'elettrolito sopra il punto di fusione, — ove ciò sia possibile.

I nitrocorpi così emulsionati si potevano di solito facilmente ridurre, anche, spesso, se l'agitatore non funzionava che di tratto in tratto, senza che si verificasse sviluppo di idrogeno; solo verso la fine della riduzione, quando la concentrazione del depolarizzatore è divenuta debole, si rende necessario evitare lo sviluppo di idrogeno agitando energicamente l'elettrolito.

Come si vedrà dai dati delle esperienze che seguono, io mi sono studiato di adoperare per le riduzioni la quantità minore possibile di acido, temendo che un forte eccesso di acido cloridrico facilitasse la formazione dei cloroderivati delle ammine, come ebbe già ad osservare Löb [1] a contatto di un catodo di platino e che troppo acido solforico potesse favorire la trasformazione in ammidofenoli delle arilidrossilammine, che si originano come prodotto intermedio della riduzione.

La densità della corrente adoperata non si potè esattamente calcolare, sia perchè il catodo era di rete metallica sia perchè non tutta la sua superficie era a contatto del liquido, ma solo una porzione; calcolando però che in media la superficie della faccia a contatto dell'elettrolito fosse di 150 cmq, per una intensità di

[1] Löb, Be. 29, 1894.

19-22 Amp., la densità di corrente al catodo era circa di 12,5-14,5 Amp. per dmq. La differenza di potenziale agli elettrodi oscillava tra 5,0 e 5,6 Volt.

La quantità di corrente adoperata per ogni riduzione veniva determinata dalla intensità di corrente, che durante l' elettrolisi si manteneva facilmente costante, tenuto conto anche delle piccole variazioni, e dalla durata della operazione che si misurava sempre con ogni esattezza.

I rendimenti delle riduzioni venivano calcolati in base al peso dei nitrocorpi adoperati che venivano esattamente pesati, e determinando quantitativamente la base ottenuta.

Ciò si faceva di solito distillando nel vapor d'acqua il prodotto della riduzione, dopo averlo reso alcalino (quando già se ne aveva eliminato l'alcool ed il nitrocorpo eventualmente ancora inalterato) ed estraendo con etere dal distillato la base che veniva pesata direttamente.

Per rendere meno sensibili le piccole perdite che erano inevitabili in queste operazioni, ho cercato di operare su quantità piuttosto forti di sostanza.

Credo pure dover rilevare che i rendimenti di corrente da me calcolati sono forse più bassi di quelli, che si sarebbero potuti ottenere elettrolizzando quantità maggiori di sostanze, perchè l' eccesso di corrente, necessario a ridurre le ultime traccie del nitrocomposto, rappresentava spesso una quantità considerevole di fronte a quella teoricamente — necessaria per la riduzione che si voleva ottenere.

Ed ora riporterò brevemente i dati di alcune esperienze che possono presentare più interesse.

Esperimenti

1. *Riduzione del nitrobenzolo ad anilina.*

In questa prima tabella ho riunito alcune esperienze relative alla riduzione del nitrobenzolo in soluzione cloridrica, con catodo di rete di nickel ed in presenza di cloruro stannoso.

TABELLA I.

Esper. N.	Composizione del liquido catodico	Temperatura	Quantità di corrente adoperata in Ampére ore	Prodotto ottenuto	Rendimento del materiale	Rendimento della corrente
1	20 gr. Nitrobenzolo in 30 cmc. di alcool. 1 gr. $SnCl_2 2H_2O$ e 8 gr. HCl in 250 cmc. di acqua.	50°	34,10	Anilina gr. 9,01	59,6 %	29,7 %
2	20 gr. Nitrobenzolo in 30 cmc. di alcool. 1 gr. $SnCl_2 2H_2O$ e 11 gr. HCl in 250 cmc. di acqua.	45°	26,5	gr. 12,76	84,4 %	83,5 %
3	Come in 2.	20°	28,5	gr. 11,4	75,4 %	66,9 %
4	40 gr. Nitrobenzolo in 30 cmc. di alcool. 1 gr. $SnCl_2 2H_2O$ e 22 gr. HCl in 250 cmc. di acqua.	47°	53,5	gr. 23,1	76,4 %	76,4 %
5	Come in 4.	21°	55,9	gr. 25,8	85,4 %	80,9 %

Dai dati qui riferiti si può facilmente rilevare che una quantità troppo piccola di acido è dannosa per l'andamento di queste riduzioni; la soluzione catodica deve contenere un certo eccesso di

acido libero alla fine della riduzione, altrimenti, come osservai nella esperienza num. 1, si formano dei sali basici insolubili che intorbidano la soluzione e la riduzione resta sempre incompleta anche adoperando un forte eccesso di corrente.

La quantità di acido adoperato per l'esperienza nun. 2 era già sufficiente per evitare tali inconvenienti ed in questo caso la soluzione catodica alla fine della riduzione era perfettamente limpida ed incolora e non conteneva traccia di sali di stagno.

Gli esperimenti num. 4 e 5 dimostrano che però quantità maggiori di acido, entro certi limiti almeno, non sono nocive.

Quanto alla temperatura, sembra che essa, per le varianti qui sperimentate, non eserciti un'influenza costante sui rendimenti; se poi, come risulterebbe da questa tabella, per deboli concentrazioni dell'acido sia favorevole una temperatura piuttosto elevata, ed una bassa nel caso di un forto eccesso di acido, non si può dire con certezza, ritenendo io — necessario un materiale sperimentale più vasto per stabilire con sicurezza queste relazioni.

Ricordero inoltre che un'esperienza da me eseguita nelle identiche condizioni indicate al num. 2, ma sostituendo l'acido cloridrico con equivalente quantità di acido solforico, dette poco buoni risultati e che il liquido catodico era intorbidato da un forte precipitato bianco voluminoso.

L'anilina ottenuta nelle singole operazioni era pura, ciò che fu constatato determinandone il punto di ebollizione e che si verificò anche nelle esperienze che seguono.

Gli esperimenti qui presso descritli si riferiscono alla riduzione elettrolitica del nitrobenzolo in presenza di sali di rame. Il catodo era di solito di rete di nickel, solo nell'ultima esperienza riportata nella seguente tabella si adoperò una rete di filo di rame.

TABELLA II.

Esper. N.	Composizione del liquido catodico	Temperatura	Quantità di corrente adoperata in Ampère ore	Prodotto ottenuto	Rendimento del materiale	Rendimento della corrente
6	20 gr. Nitrobenzolo in 30 cmc. di alcool. 0,7 gr. $CuCl_2\,2H_2O$ e 11 gr. HCl in 250 cmc. di acqua.	47°	forte eccesso	Anilina gr. 8,50	56,20 %	—
7	20 gr. Nitrobeuzolo in 30 cmc. di alcool. 1 gr. $CuCl_2\,2H_2O$ e 17,6 gr. HCl in 250 cmc. di acqua.	55°	28,4	gr. 12,6	83,1 %	75,1 %
8	20 gr. Nitrobenzolo in 30 cmc. alcool. 1,5 gr. $CuSO_4\,5H_2O$; 23,6 gr. H_2SO_4 in 250 cmc. acqua.	45°	28,2	gr. 11,8	78,3 %	70,5 %
9	*Catodo di rame.* 20 gr. Nitrobenzolo in 30 cmc. alcool. 17,6 + 2,2 + 4,4 gr. HCl in 250 cmc. di acqua.	47°	forte eccesso	gr. 7,4	48,8 %	—

Come risulta dalle esperienze num. 7 ed 8, anche in presenza di sali di rame si possono ottenere altrettanto buoni risultati che facendo uso di sali di stagno, e si vede anche che è possibile ri-

durre con buon rendimento il nitrobenzolo ad anilina anche in soluzione solforica. In questo ultimo caso però sembra che la riduzione non abbia luogo così facilmente come in soluzione cloridrica, così che l'agitatore deve lavorare più energicamente per evitare lo sviluppo di idrogeno.

Mentre però negli esperimenti num. 7 ed 8 le soluzioni catodiche ottenute erano limpide e solo leggermente colorate, adoperando le stesse quantità di acido, sufficienti nel caso che si operi in presenza di sali di stagno, si ottiene nel liquido catodico un precipitato bruno, il catodo stesso si ricopre di un olio giallo da cui si può estrarre una sostanza pure gialla fondente a 45-47°, la resistenza offerta dall'elettrolito aumenta notevolmente e la riduzione del nitrocomposto rimane sempre incompleta anche protraendo l'elettrolisi assai oltre il tempo teoricamente necessario.

Gli stessi fenomeni in modo ancora più accentuato si possono notare adoperando un catodo di reticella di rame senza aggiunta di sali dello stesso metallo, anche operando in presenza di un forte eccesso di acido.

II. *Riduzione dei nitrobenzoli sostituiti e della α nitronaftalina.*

Nella tabella seguente sono riportati i dati delle riduzioni che diedero i migliori resultati omettendo la descrizione delle ricerche preliminari e dei tentativi che le precedettero. Il catodo adoperato era sempre costituito di una reticella di filo di nickelio.

Esper. N.	Composizione del liquido catodico	Temperatura	Quantità di corrente adoperate in Ampère ore	Prodotto ottenuto	Rendimento del materiale	Rendimento della corrente
10	20 gr. ortocloronitrobenzolo in 30 cm. di alcool. 1 gr. $SnCl_2\,2H_2O$. 300 cmc. HCl al 5 %.	58°	22,5	o.cloranilina (p. e. 207-208°) gr. 13,0	80,3 %	70,5 %
11	12,7 gr. m.nitranilina in 250 cmc. di HCl 6,5 %. 1 gr. $SnCl_2\,2\,H_2O$.	38°	15,0	Cloridrato di m.fenilendiammine gr. 16,3	98,7 %	95,9 %
12	19,4 gr. p.nitrotolnolo 35 cmc. di alcool. 1 gr. $SnCl_2\,2\,H_2O$. 300 cmc. HCl 5 %.	65°	24,0	p. tolnidina (p. f. 44,5°) gr. 14,2	96,4 %	91,6 %
13	20 gr. o. nitrotolnolo 35 cmc. alcool. 1 gr. $SnCl_2\,2H_2O$. 300 cmc. HCl 5 %.	45°	24,0	o.tolnidina (p. f. 197-199°) gr. 14,8	96,7 %	94,6 %
14	6 gr. α nitronaftalina 30 cmc. di alcool. 1 gr. $SnCl_2\,2\,H_2O$. 250 cmc. HCl 5 %.	69°	4,9	Cloridrato di α naftilammina gr. 4,35	83,8 %	78,8 %

È evidente che anche per questi composti il metodo Boehringer dà ottimi risultati, anzi si può aggiungere che i nitrobenzoli sostituiti si possono ridurre elettroliticamente più facilmente del nitrobenzolo stesso. Ed in fatti spesso durante l'elettrolisi di tali nitrocorpi non si verificava alcuna traccia di sviluppo di idrogeno al catodo fin quasi alla fine della riduzione anche se l'agitatore non funzionava che lentamente e di tratto in tratto.

Le soluzioni catodiche ottenute erano limpide e non contenevano che il cloruro della base formata nè davano la reazione dello stagno; le basi direttamente ottenute per distillazione nel vapor d'acqua dal liquido catodico reso alcalino, erano pure.

Il p. nitrotoluolo che fonde a 54^0 e l'α nitronaftalina fondente a 61^0 se elettrolizzati nelle condizioni ordinarie di temperatura, a 45-50^0 cioè, non venivano ridotte che incompletamente e con cattivi rendimenti di corrente, mentre dalle esperienze num. 12 e 14 si vede che ad una temperatura superiore al loro punto di fusione sono facilmente riducibili. La m.fenilendiammina fu pesata allo stato di cloridrato perchè la base libera è difficile ad ottenersi quantitativamente e pura dai suoi sali — mi sono però assicurato della natura e della purezza del suo cloridrato facendone tutte le prove necessarie. — Quanto all'α nitronaftalina da parecchie esperienze da me eseguite risultò sopra tutto che la condizione necessaria per ottenere buoni rendimenti è di operare in una soluzione così diluita che il sale della base formatasi resti completamente sciolto. Eseguendo la riduzione in soluzione cloridrica ed alla temperatura di 65-70^0 ogni grammo di αnitronaftalina richiede almeno 50 cmc. di liquido. Non essendomi riuscito, senza forti perdite, determinare quantitativamente la base libera, l'ho pesata allo stato di cloridrato e per stabilire se si trattava di un prodotto puro determinai il punto di fusione (47^0 anzichè 50^0) della αnaftilammina direttamente messa in libertà dal suo cloridrato, e d'altra parte determinai il rendimento che si ottiene trasformandò questo sale nella sostanza colorante insolubile, αnaftalenazo βnaftol, e ne ebbi il 74 $^0/_0$ della quantità teorica, corrispondentemente al rendimento che si ha di solito da questa trasformazione operando con prodotti puri.

Considerazioni sul significato teorico di questo processo elettrolitico.

I numeri stessi che io riportai nelle precedenti tabelle mostrano così chiaramente quanto grandi siano il valore e la importanza pratica del metodo Boehringer che più eloquenti non potrebbero essere le mie parole; mi sia concesso invece ritornare un po' sopra le vedute teoriche espresse nei brevetti stessi di Boehringer.

Era stato anzi tutto notato che il metallo del sale aggiunto all'elettrolito veniva dalla corrente elettrica precipitato al catodo in forma spugnosa o di minutissime foglietto, ciò che fu pure confermato dalle osservazioni che io feci nelle mie esperienze. Di più nel brevetto stesso si legge che a queste riduzioni elettrolitiche può servire un catodo di stagno, senza che sia necessario aggiungere al liquido catodico un sale metallico e che con piccole quantità di stagno si possono ridurre grandi quantità di nitrobenzolo. E ciò trova pure una conferma nel fatto da me osservato che usando un elettrodo, già ricoperto di spugna di stagno in una precedente operazione, si può ridurre con ottimi risultati un nitrocorpo in una soluzione acida, che non contenga alcun sale metallico.

Io ottenni però una riduzione incompleta del nitrobenzolo ad anilina quando mi sono servito di un catodo di reticella nuova di rame tralasciando l'aggiunta di un sale di rame e crederei poter interpretare questo fatto nel senso che il fenomeno della riduzione dipende qui dal successivo sciogliersi e depositarsi del metallo al catodo, e che quando si è in presenza di rame finamente diviso il succedersi di questi fatti avviene con sufficiente rapidità mentre quest'ultima non è tale trattandosi di una rete di filo di rame a superficie liscia.

Questa mia congettura che il metallo che si deposita al catodo e che da questo va nuovamente in soluzione, prenda parte al meccanismo di queste riduzioni è in perfetto accordo col concetto esplicitamente espresso in uno dei brevetti da me citati dove si dice che lo stagno funge da veicolo del processo di riduzione. Ed anzi a fondamento di questo modo di vedere, si fa nello stesso scritto rilevare, che lo stagno va in soluzione soltanto, finchè tro-

vasi presente il nitrocorpo non ancora ridotto. Questo fatto fu anche messo chiaramente in evidenza da questa mia esperienza, che mi sembra possa avere un valore istruttivo per quanto si riferisce alla teoria di questi fenomeni.

Io riducevo del nitrobenzolo in presenza di sali di stagno; quando tutto il nitrobenzolo fu trasformato in anilina, la soluzione non dava più la reazione dello stagno, aggiunsi allora una piccola quantità di nitrobenzolo all'elettrolito senza interrompere la corrente, ed il liquido catodico conteneva immediatamente sale di stagno; il quale di nuovo era scomparso a riduzione completa.

Ciò dimostra chiaramente che, per spiegare il meccanismo di queste riduzioni, non si può invocare la influenza catalitica dei metalli.

D'altra parte io credo che le riduzioni da me eseguite in presenza di sali di rame permettano di arrivare a delle conclusioni interessanti circa la teoria già da me citata, secondo la quale la formazione di anilina osservata dall' Elbs nella elettrolisi del nitrobenzolo con catodo di zinco, si riteneva dipendere dall'elevato potenziale che si stabilisce a questo metallo.

In fatti, se lo stesso fenomeno di riduzione può aver luogo a contatto del rame, che tiene il potenziale catodico relativamente basso, risulta immediatamente che la ipotesi su esposta non si accorda con la natura di questi fenomeni.

Per spiegare in qual modo agiscano realmente i metalli in queste riduzioni elettrolitiche io presi le mosse dall' idea datami dal Dottor Müller, che cioè anche nel caso in questione, come di solito nella riduzione elettrolitica dei nitrocorpi, debba prendere origine, come forma intermedia, un derivato della idrossilammina; la fenilidrossilammina, quindi, nel caso del nitrobenzolo.

Ora era possibile ammettere che questi derivati idrossilamminici venissero da metalli facilmente ossidabili trasformati con grande velocità di reazione nelle corrispondenti ammine come fu già osservato per la idrossilammina stessa [1].

Il metallo che io scelsi per le esperienze, dirette a risolvere la questione, fu il rame, come quello che, anche per le ragioni su esposte poteva essere più adatto. Volendo mettermi nelle condi-

[1] E. Müller, Zft. f. anorg. Chemie, 26, 1.

zioni, che si avvicinassero, il meglio possibile, a quelle nelle quali doveva aver luogo la reazione nelle elettrolisi, mi sono servito di rame finamente diviso e di struttura spugnosa ottenuta elettroliticamente ed ho operato in una soluzione che presentava la stessa composizione di quella che servì per l'elettrolisi ed alla medesima temperatura cui quest'ultima fu eseguita.

Bisognava anzi tutto stabilire sperimentalmente che il rame non può ridurre in tali condizioni il nitrobenzolo ad anilina o che lo fa con reazione lentissima. Allo scopo versai goccia a goccia nello spazio di 15 min. 5 gr. di nitrobenzolo sciolto in 6 cmc. di alcool, in 90 cmc. di una soluzione cloridrica al 5 °/₀ e riscaldata a 45° nella quale erano tenuti in sospensione per energica agitazione 15 gr. di rame e durante questa operazione non ebbe luogo apparentemente alcuna reazione. Dopo una mezz'ora circa si distillò dalla soluzione prima l'alcool e, sempre in presenza del rame, in una corrente di vapor d'acqua il nitrobenzolo e finalmente dal liquido reso alcalino la poca anilina che si era formata. Ho così ricuperato quasi tutto il nitrobenzolo inalterato ed ottenuto una quantità di anilina corrispondente al 5,3 °/₀ del rendimento teorico. — Risultati ben diversi da questi diede invece l'esperienza eseguita nello stesso modo sulla fenilidrossilammina: gr. 4,4 di fenilidrossilammina sciolta in 6 cmc. di alcool si fecero cadere a goccie in 60 cmc. di una soluzione di acido cloridrico al 5 °/₀ alla temperatura di 45° ed in presenza di 5 gr. di rame. Ebbe luogo una reazione energica in seguito alla quale una parte del rame andò in soluzione e verso la fine della reazione la soluzione assunse una tinta brunoolivastra, ciò che aveva spesso potuto osservare durante l'elettrolisi del nitrobenzolo in presenza di sali di rame.

La soluzione ottenuta fu subito filtrata, resa alcalina e sottoposta alla distillazione nel vapor d'acqua; con acido cloridrico diluito si estrasse dal distillato l'anilina, che fu pesata allo stato di cloridrato, di cui ottenni gr. 4,02, ciò che corrisponde al 77 °/₀ del rendimento teorico in anilina.

Questa esperienza però non poteva essere rigorosamente considerata come decisiva, poichè era possibile che l'anilina ottenuta, avesse preso origine, in parte più o meno grande, anche indipendentemente dall'azione del rame, per l'influenza degli altri agenti chimici a contatto dei quali era venuta la fenilidrossilammina, so-

stanza, che, come è noto, viene così facilmente decomposta dagli acidi e dalle basi.

E sopratutto non era inverosimile che l'alcool da me adoperato avesse pure funzionato da agente riduttore. In questo caso avrebbe dovuto però, secondo l'esperienza del Bamberger, pure da me confermata, formarsi dell'azossibenzolo, del quale io non rinvenni alcuna traccia nei prodotti della reazione sopra descritta. Ciò non ostante io credetti bene ripetere la reazione tralasciando l'aggiunta di alcool e distruggendo completamente la fenilidrossilammina che ancora poteva esser rimasta inalterata dopo il trattamento col rame, con un reattivo che non potesse dare origine ad anilina. onde evitare che quest'ultima si fosse potuta formare per la successiva azione degli alcali sulla fenilidrossilammina ancora intatta. A questo scopo aggiunsi a piccole porzioni e nello spazio di un quarto d'ora 5 gr. di fenilidrossilammina a 90 cmc. di acido cloridrico diluito al 5 $^0/_0$ in presenza di 9 gr. di rame finamente diviso ed alla temperatura di 45^0, durante la quale operazione ho notato gli stessi fenomeni descritti nella precedente esperienza.

La soluzione fu quindi rapidamente separata per filtrazione dal rame indisciolto ed il filtrato, che con le acque di lavaggio aveva un volume di 140 cmc., fu trattato con 37 gr. di H_2SO_4 cmc. e portato all'ebollizione. Con ciò era stata certamente distrutta ogni traccia di fenilidrossilammina, che eventualmente fosse rimasta inalterata nel primo trattamento. La soluzione fu poscia resa alcalina e distillata nel vapor d'acqua.

Il distillato, reso acido con HCl, e filtrato, fu svaporato a siccità fino a peso costante. Ho così ottenuto un cloridrato il cui peso fu di gr. 3,81. La base, da questo messa in libertà, distillò completamente a 181^0. Si trattava dunque di anilina pura ed il rendimento della reazione fu 64 $^0/_0$ del teorico. Restava ancora a provare che la formazione di anilina nelle precedenti esperienze non era, neanche in parte, da attribuire all'azione dell'acido cloridrico diluito sulla fenilidrossilammina — ciò che si potè chiaramente dimostrare ripetendo l'ultima esperienza nelle identiche condizioni sopra descritte, ma tralasciando completamente l'aggiunta di rame.

Operando sopra 15 gr. di fenilidrossilammina ottenni una base il cui cloridrato pesava gr. 6,62.

La sostanza basica però messa in libertà da quest'ultima ed asciugata cominciava a distillare a 207° e la maggior parte passò tra 215° e 224° ed il distillato solidificò tosto in gran parte con formazione di cristalli bianchi splendenti che fondevano a 70°.

L'olio basico qui ottenuto non era anilina ma un miscuglio di O. cloranilina (p. e. 207°) e di p. cloranilina (p. e. 230°-p. f. 70°-71°) le quali ultime si debbono considerare come prodotto dell'azione dell'acido cloridrico sulla fenilidrossilammina.

In seguito a queste esperienze possiamo dunque con sicurezza conchiudere, che la fenilidrossilammina in soluzione cloridrica viene per azione del rame finamente diviso rapidamente ridotta ad anilina e che questa riduzione si produce con una velocità straordinariamente maggiore che quella del nitrobenzolo nelle stesse condizioni.

In un' altra esperienza da me eseguita ho pure potuto constatare che la stessa reazione ha anche luogo in soluzione solforica.

Ed in oltre ricorderò anche che, mescolando intimamente fenilidrossilammina in polvere, con lo stesso rame finamente diviso ed umido, ha luogo tosto una viva reazione con notevole sviluppo di calore. In seguito alla elevata temperatura che prende origine; la massa solida si trasforma in una poltiglia da cui si separa poi nn olio, che ha odore di nitrosobenzolo e dal quale ho potuto separare l'anilina, che corrispondeva ad un quarto circa della fenilidrossilammina adoperata.

Non ho seguìto più oltre lo studio di questo interessante fenomeno, perchè quantunque esso serva pure a dimostrare che la sostanza da me studiata non può esistere a contatto del rame finamente diviso, ulteriori ricerche in questo senso mi avrebbero portato fuori dell'argomento prefissomi.

Da altre esperienze, da me intraprese, risultò pure che mentre i sali ferrosi in soluzione acida non reagiscono o solo assai lentamente sul nitrobenzolo, anch' essi riducono rapidamente la fenilidrossilammina ad anilina, quantunque qui la reazione non sia così piana come nel caso del rame. Si deve ammettere inoltre che i metalli meno nobili di quest'ultimo agiscano nello stesso senso ed almeno con la medesima energia.

Per trarre sicure conclusioni dai fatti qui sopra stabiliti, bisognava però anche determinare quale fosse di fronte agli agenti chimici riduttori sopra studiati il comportamento del nitrosobenzolo, C_6H_5NO sostanza, che secondo le pregevoli ricerche del Haber, è il primo prodotto della riduzione elettrolitica del nitrobenzolo.

Quantunque in fatti il Haber avesse constatato che quel corpo si trasforma, appena formato, in fenilidrossilammina o si combina con questa per dar luogo ad azossibenzolo, era possibile ammettere che un corpo, dotato di un così elevato potenziale di ossidazione come il nitrosobenzolo, reagisse energicamente coi metalli facilmente ossidabili, venendo ridotto chimicamente ad anilina.

Per chiarire questo punto feci cadere a goccio una soluzione di 4,35 gr. di nitrosobenzolo in 25 cmc. di alcool nell'intervallo di un quarto d'ora in 75 cmc. di acido cloridrico diluito al 5 $^0/_0$ ed a 45^0 nel quale erano tenuti in sospensione per energica agitazione 10 gr. di polvere di rame.

Durante questa operazione non tutto il nitrosobenzolo fu decomposto, dando ancora il liquido fortemente l'odore caratteristico di questo corpo. La soluzione che si era intorbidata, aveva assunto una tinta bruna e fu tosto filtrata.

Dopo due ore l'odore di nitrosobenzolo era scomparso; dal liquido distillò da prima col vapor d'acqua una sostanza rossa che fu identificata per un miscuglio di azo e di azossibenzolo e, dopo alcalizzazione, anilina corrispondente al 37 $^0/_0$ del rendimento teorico. — Ciò basta a dimostrare che questa riduzione segue assai lentamente ed in modo da permettere che il nitrosobenzolo si combini coi suoi prodotti di riduzione secondo le note equazioni:

$$C_6H_5NO + C_6H_5NHOH = C_6H_5N - NC_6H_5 + H_2O$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \diagdown\ \diagup$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\ \ O$$

$$\text{e}\ C_6H_5NO + C_6H_5NH_2 = C_6H_5N = NC_6H_5$$

Ora, poichè io nelle mie elettrolisi non ho mai potuto rilevare che si formassero nemmeno traccio di azossi nè di azobenzolo, sembra si debba escludere dal meccanismo di questo processo elettrolitico l'azione dei metalli sul nitrosobenzolo, tanto più che il

Haber dimostrò che questo composto può esistere solo in traccio, per un tempo misurabile a contatto di un catodo al quale avviene la riduzione del nitrobenzolo.

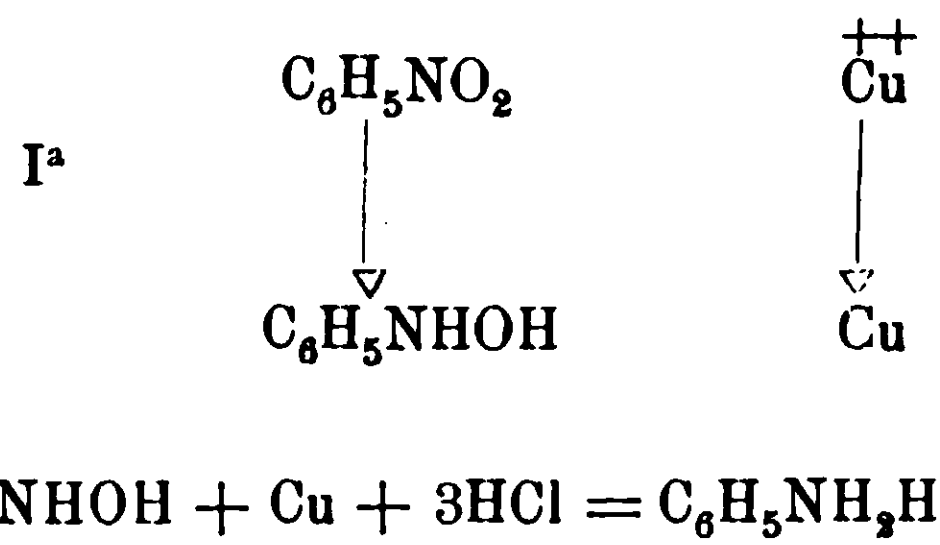
In base a tutti questi fatti da me esposti credo si possa con sicurezza dare la seguente interpretazione al processo riduttivo, che ha luogo nelle elettrolisi dei nitrocorpi secondo il metodo Boehringer, almeno per il caso del rame e dei sali ferrici.

La corrente elettrica riduce anzitutto i nitrocorpi ad idrossilammine aromatiche, indipendentemente dai sali metallici presenti, e nello stesso tempo precipita al catodo il rame in forma spugnosa o riduce a ferrosi i sali ferrici.

Le idrossilammine aromatiche in presenza di questi agenti riduttori, preparati dalla corrente, reagiscono nel modo da me descritto nelle su riferite esperienze, dando origine, con grande velocità di reazione, alle ammine.

In questa seconda fase della reazione il rame od il ferrojone ossidati dalle idrossilammine aromatiche passano rispettivamente alle forme di rame — o di ferrijone e come tali vengono di nuovo ridotti dalla corrente elettrica.

Schematicamente questi fasi della riduzione si possono rappresentare nel modo seguente:



Se poi lateralmente a questo processo principale della reazione sia anche possibile che la corrente elettrica riduca direttamente le idrossilammine ad ammine al potenziale determinato dal rame o dal sale ferroso, è una questione che per ora non si può risolvere ed una possibilità che a priori non si può negare.

Quanto poi ai metalli più positivi come lo stagno, il piombo e lo zinco ed agli agenti riduttori così energici come gli joni dal cromo bivalente non è possibile stabilire con certezza se anche

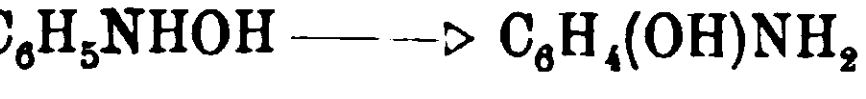
sulle riduzioni elettrolitiche eseguite in loro presenza si possano distinguere così nettamente le due fasi, elettrochimica e chimica, che caratterizzano il processo elettrolitico in presenza del rame o dei sali ferrosi.

I metalli più sopra citati riducono in fatti con assai maggiore facilità anche i nitrocorpi direttamente ad ammine.

Ciò non vuol dire però che nella riduzione elettrolitica dei nitrocorpi in presenza dei sali di questi metalli le ammine prendano origine unicamente per la diretta azione chimica riduttrice dei metalli o degli joni metallici in questione e che in questo caso il lavoro esercitato dalla corrente elettrica sia destinato nella sua totalità a depositare i metalli al catodo od a ridurne i sali ad un grado inferiore di ossidazione.

Non vi è in fatti alcuna ragione per non ammettere che anche in questo caso come a contatto di un catodo di platino o di nickel si formino elettroliticamente le idrossilammine aromatiche.

Ed anzi una prova che così debba essere abbiamo nel fatto già osservato dall'Elbs, che in presenza di una troppo forte quantità di acido nell'elettrolito prendeva origine l'ammidofenolo, che è un prodotto di trasformazione della fenilidrossilammina.



$$C_6H_5NHOH \longrightarrow C_6H_4(OH)NH_2$$

È naturale poi che le idrossillammine così formate vengano ridotte ad ammine con più facilità che dal rame e dai sali ferrosi, dagli agenti riduttori in questione, che di quelli sono più energici.

E d'altra parte per analogia a quanto abbiamo veduto per il rame e per i sali ferrosi dobbiamo anche ritenere che tali potenti riduttori in presenza di nitrocomposti e di idrossilammine aromatiche portino di preferenza la loro azione su queste ultime, come quelle che più facilmente sono riducibili.

Si può dunque concludere che lo stesso meccanismo di riduzione da me sperimentalmente dedotto per il caso del rame e dei sali ferrosi deve anche aver luogo per gli altri metalli e sali proposti nel metodo Böehringer e che al più la diversità tra i due casi sarà di natura quantitativa, non già qualitativa.

Ed inoltre essendo da considerare il processo studiato da Elbs

e Silbermann come un caso speciale di quello di Boehringer credo si possa applicare anche al primo lo schema della riduzione elettrolitica dei nitrocorpi or ora da me esposto.

E prima di chiudere la relazione di queste ricerche sento il dovere ed il desiderio di esprimere la mia riconoscenza e stima per il Prof. Foerster, che mi fu guida in questo piccolo lavoro con premura di affettuoso maestro e con competenza di valente scienziato.

Dal laboratorio elettrochimico della scuola tecnica sup. di Dresda.

Ricerche sulle combinazioni meteniliche miste. IV. Sintesi della αβ′-dimetilpiridina [1];

di G. ERRERA.

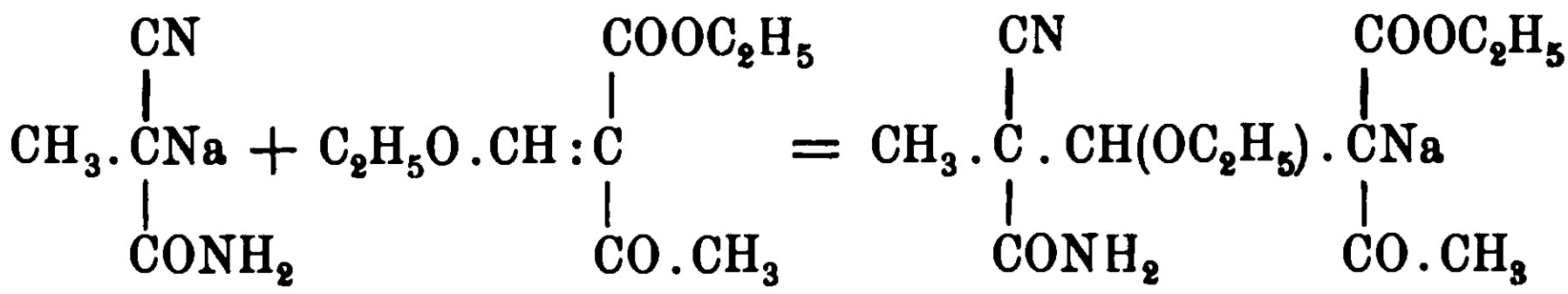
(*Giunta il 14 settembre 1901*).

Nelle mie ricerche anteriori sullo stesso argomento (vedi questa Gazzetta XXXI, I, 139) ho potuto constatare che sempre, invece della combinazione metenilica mista, si forma, o un prodotto di condensazione interna, o, allorquando questa non può facilmente avvenire, un miscuglio delle due combinazioni meteniliche semplici; ho poi supposto che dapprima si formi veramente il composto misto, ma che nel secondo caso due molecole di esso reagiscano l'una sull'altra, per dare origine alle due dei composti semplici corrispondenti. Interessante da questo punto di vista diveniva il caso in cui fosse possibile la formazione di un composto metenilico semplice soltanto, quando cioè si fosse fatto reagire sopra un derivato etossimetilenico il monoalchiderivato di una sostanza del tipo dell'etere acetacetico; ed è appunto in tale ordine d'idee che tentai la condensazione dell'etere etossimetilenacetacetico colla metilcianacetamide.

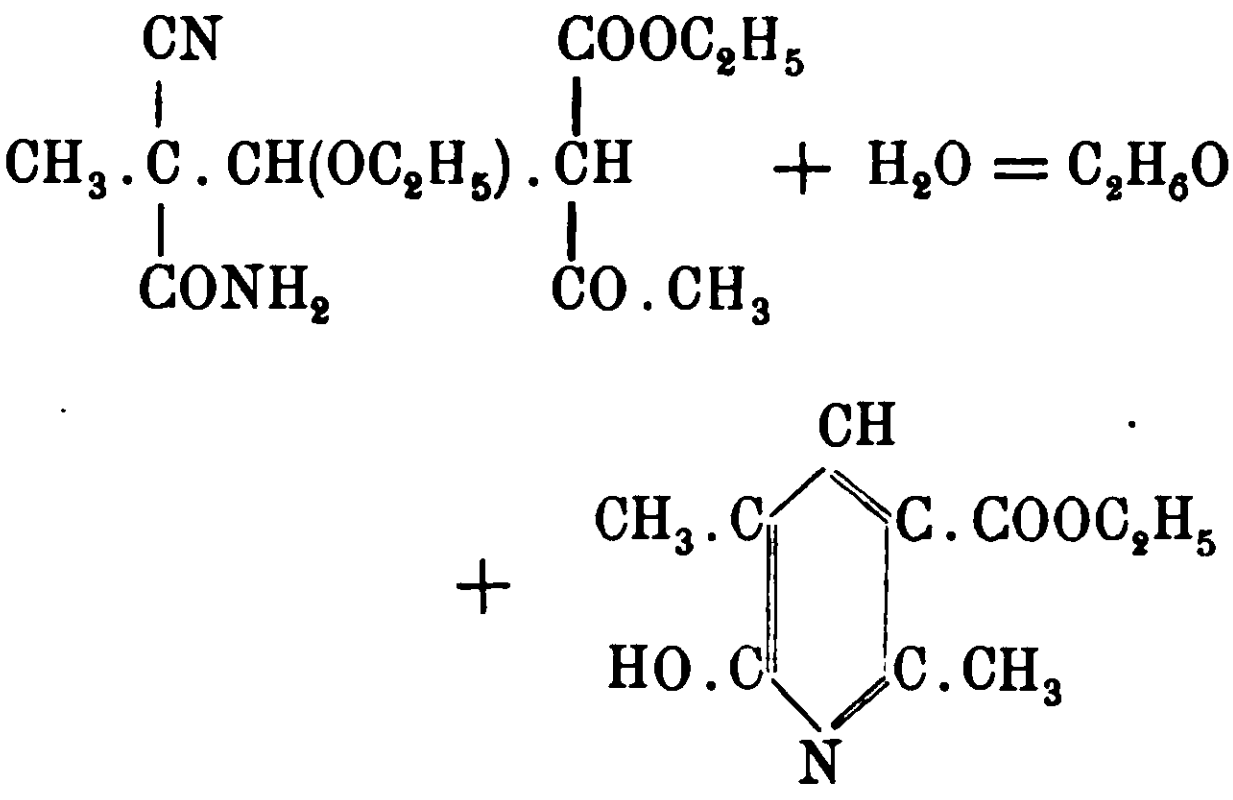
La reazione procede in questo caso iu modo diverso dagli altri; invece di eliminarsi una molecola d'alcool e di formarsi il compo-

[1] Anche nel Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 3691.

sto metenilico misto, avviene semplicemente l'addizione delle due molecole, molto probabilmente secondo lo schema:



Dal prodotto che così risulta non sono finora riuscito a preparare il corrispondente composto metenilico [1]; se lo si tratta cautamente con soda si saponifica il gruppo carbossietilico e si ottiene l'acido libero; se lo si fa bollire con acido cloridrico si eliminano alcool, ammoniaca, anidride carbonica e si forma per condensazione ciclica l'etere etilico dell'acido α'-ossi-$\alpha\beta'$-dimetilpiridina-β-carbonico.



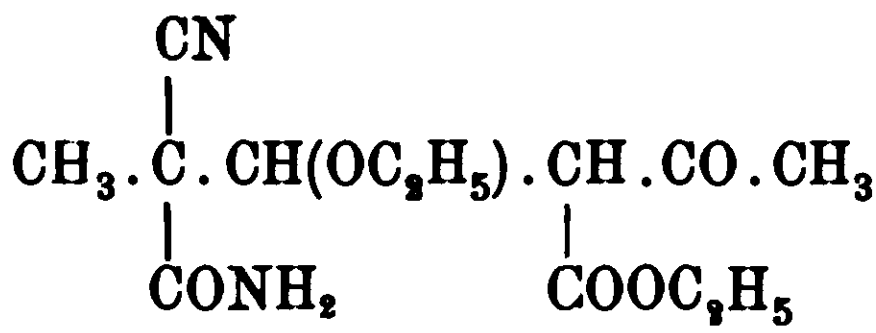
Dall'etere, o dall'acido corrispondente che se ne ottiene facilmente per saponificazione, si può preparare mediante riscaldamento in tubo chiuso con acido cloridrico la α'-ossi-$\alpha\beta'$-lutidina, e da questa distillata con polvere di zinco la $\alpha\beta'$-lutidina. Evidentemente collo stesso metodo, purchè si sostituiscano alla metilcianacetamide altre cianacetamidi sostituite, si potranno preparare le corrispondenti α-metil-β'-alchilpiridine.

---

[1] La formazione transitoria di un prodotto di addizione simile si può supporre preceda quella delle combinazioni meteniliche anche in tutti gli altri casi nei quali esso non fu isolato. Resta poi a spiegare perchè in questo caso esso sia stabile, mentre negli altri perde alcool per trasformarsi nel composto metenilico.

Parte sperimentale.

Etere esan-2on-4etossil-5cian-5carbonamide-3carbonico.



La preparazione della metilcianacetamide pura presenta qualche difficoltà perchè, anche operando su quantità equimolecolari di cianacetamide, etilato sodico e ioduro di metile, accanto al prodotto desiderato si formano quantità considerevoli di dimetilcianacetamide, mentre una quantità equivalente di cianacetamide rimane inalterata. Allo scopo di evitare la seccante separazione delle tre sostanze, tutte facilmente solubili nell'acqua e nell' alcool, mi son deciso, dopo molti tentativi, pel modo di operare seguente.

Grammi 42 di cianacetamide (1 molecola) vennero disciolti in 600 gr. circa di alcool assoluto ed al liquido raffreddato sino a cristallizzazione incipiente, aggiunti gr. 11,5 (1 atomo) di sodio sciolti in alcool e quindi gr. 80 (1 molecola = 71 gr.) di ioduro di metile. La massa si riscaldò notevolmente e scomparve il precipitato bianco costituito dal composto sodico dell'amide; dopo aver fatto bollire per una mezz'ora si distillò via la maggior parte dell' alcool a fuoco diretto, e al residuo raffreddato si aggiunsero gr. 8,6 ($^3/_4$ di atomo) di sodio [1] in soluzione alcoolica. Nella poltiglia bianca formatasi si versarono gr. 70 di etere etossimetilenacetacetico ($^3/_4$ di molecola) i quali determinarono un forte riscaldamento ed arrossamento del liquido. Al precipitato primitivo che scomparve rapidamente se ne sostituì un altro di aspetto polveroso, che dopo alcune ore di riposo fu filtrato alla pompa, lavato accuratamente con alcool assoluto, disciolto in acqua e decomposto con acido cloridrico. La sostanza bianca così ottenuta del peso di 18 gr. fu, dopo cristallizzata dall' alcool, riconosciuta per l' etere α'-ossi-β'-ciano-α-picolin-β-carbonico [2] dal punto di fusione (208^0), dall'abito cristallino e dall'analisi

[1] Il sodio fu aggiunto in quantità un po' inferiore ad un atomo per tener conto della dimetilcianacetamide formatasi, la quale evidentemente non prende parte alla reazione.

[2] Errera: Gazz. chim. italiana XXXI, I, 171.

gr. 0,2516 di sostanza diedero cmc. 29,1 di azoto alla temperatura di 12° ed alla pressione ridotta a zero di 754 mm.

E su cento parti

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{10}O_3N_2$
N	13,64	13,59

Esso si è formato per condensazione dell'etere etossimetilenacetacetico colla cianacetamide inalterata.

Le acque madri alcooliche insieme all'alcool di lavatura del composto sodico dell'etere sopra accennato, vennero acidificate leggermente con acido cloridrico e, senza allontanare il precipitato di cloruro di sodio formatosi, fortemente concentrate. Si depositò per raffreddamento una sostanza cristallina che, dopo spremuta alla pompa e lavata, prima con alcool, poi con acqua per eliminare il cloruro di sodio, pesava 12 grammi; la chiameremo (A). Le acque madri vennero allungate con acqua, acidificate con acido cloridrico e fatte bollire in capsula; dopo un po' di tempo si incominciarono a formare nel liquido bollente delle laminette cristalline, la cui quantità aumentò per raffreddamento. Esse vennero separate e il liquido si continuò a far bollire fino a chè ricominciò la formazione della sostanza cristallina, e così si continuò, ripetendo le operazioni fino a che non si separasse più nulla. Il prodotto greggio che chiameremo (B), lavato con acqua pesava circa 16 grammi.

La sostanza (A) è costituita principalmente dal prodotto di addizione della metilcianacetamide all'etere etossimetilenacetacetico, contiene però piccole quantità della (B). Per liberarnela il metodo migliore consiste nel farla bollire con benzina, che non la discioglie quasi, mentre discioglie tutto il resto. Il residuo lavato con benzina bollente viene cristallizzato dall'alcool dal quale si separa in aghi corti e duri, o dell'acqua da cui si deposita in aghi appiattiti, flessibili, di splendore argentino. L'analisi condusse ai seguenti risultati:

Da gr. 0,2464 di sostanza si ottennero gr. 0,1578 di acqua e gr. 0,4958 di anidride carbonica.

Da gr. 0,2848 di sostanza si svilupparono cmc. 24,3 di azoto alla temperatura di 18° ed alla pressione ridotta a zero di 757 mm.

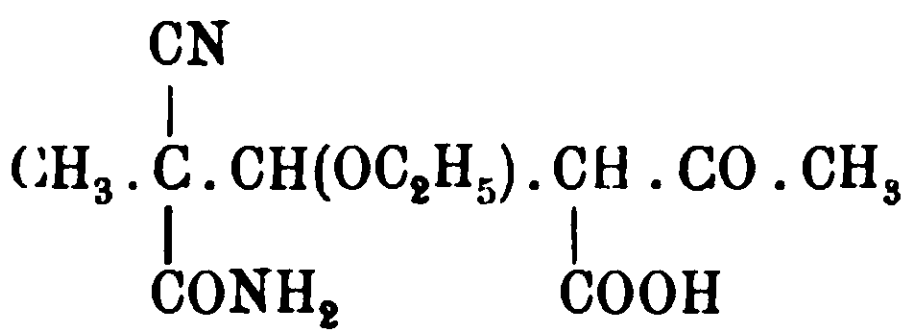
Da gr. 0,2834 di sostanza si svilupparono cmc. 23,8 di azoto alla temperatura di 16° ed alla pressione ridotta a zero di 760,1 mm.

E su cento parti:

	trovato		calcolato per $C_{13}H_{20}O_5N_2$
C	54,88	—	54,93
H	7,12	—	7,04
N	9,85	9,82	9,86
O	28,15	—	28,17

L' etere esan-2on-4etossil-5cian-5carbonamide-3carbonico è poco solubile nell'acqua fredda, meglio assai nella calda, è facilmente solubile nell'alcool, quasi niente nella benzina, fonde a 202°-202,5°, non si colora col percloruro di ferro, non ha reazione acida, non si discioglie nei carbonati alcalini meglio che nell' acqua; il suo composto sodico è facilmente solubile, tanto nell' acqua che nell' alcool.

Acido esan-2on-4etossil-5cian-5carbonamide-3carbonico.



Se si fa bollire l'etere colla quantità equivalente di idrato sodico in soluzione acquosa e si acidifica quindi con acido cloridrico il liquido convenientemente concentrato, si forma poco a poco un precipitato che si lava con alcool e si cristallizza dall' acqua. Si ottengono così dei cristallini duri, opachi, che fondono a circa 256° decomponendosi con vivo sviluppo di bollicine gazzose. L' analisi della sostanza disseccata nel vuoto su acido solforico, diede numeri che conducono alla formula dell' acido corrispondente all'etere sopra descritto.

Da gr. 0,2376 di sostanza risultarono gr. 0,1444 d' acqua e gr. 0,4519 di anidride carbonica.

Da gr. 0,2617 di sostanza risultarono cmc. 25,4 di azoto alla temperatura di 25° ed alla pressione ridotta a zero di 758,9 mm.

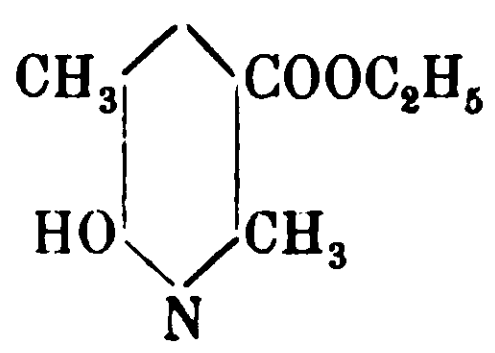
E su cento parti;

	trovato	calcolato por $C_{11}H_{16}O_3N_2$
C	51,87	51,56
H	6,75	6,25
N	10,89	10,94
O	30,49	31,25

L'acido è pochissimo solubile nell'alcool, anche a caldo, un po' di più nell'acqua dalla quale si deposita per raffreddamento con molta lentezza, si discioglie con effervescenza nel carbonato sodico, non decolora il permanganato, non si colora col cloruro ferrico. Malgrado sia un derivato dell'acido acetacetico è molto stabile poichè lo si può far bollire con acqua e riscaldare sino a 170° senza che si decomponga; si decompone però alla temperatura di fusione, con reazione, complicata e sviluppo di anidride carbonica; il suo comportamento ricorda quello dell'acido biacetilsuccinico.

La saponificazione dell'etere non dà del resto come unico prodotto l'acido; durante la ebollizione si nota infatti odore di ammoniaca e le acque madri dell'acido danno col percloruro di ferro una colorazione violetta molto intensa, dovuta a sostanze che non ho nemmeno cercato di separare per mancanza di materiale.

Etere α'-ossi-αβ'-dimetilpiridin-β-carbonico.



L'etere esanonetossilciancarbonamidecarbonico, fatto bollire con acido cloridrico acquoso subisce la condensazione ciclica descritta nell'introduzione, dando origine all'etere dell'acido α'-ossi-αβ'-lutidin-β-carbonico. La soluzione ancora bollente si rapprende a un certo punto in una massa di cristalli sottili aghiformi, che si fa più densa per il raffreddamento e che è costituita, o dal derivato piridico puro, o dalla sua miscela col prodotto primitivo. Della stessa natura è la sostanza (B) indicata nella preparazione fondamentale. La massa asciutta si cristallizza, o dalla benzina che di-

scioglie in quantità apprezzabile il derivato piridico soltanto, o dall'alcool; per raffreddamento della soluzione alcoolica si separa il prodotto di condensazione, mentre l'altro più solubile rimane nelle acque madri e può essere risottoposto alla azione dell'acido cloridrico.

Da gr. 0,2383 di sostanza risultarono gr. 0,1496 d'acqua e gr. 0,5360 di anidride carbonica.

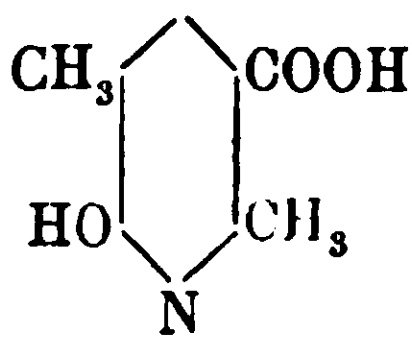
Da gr. 0,2568 di sostanza si svilupparono cmc. 16,4 di azoto alla temperatura di 11° ed alla pressione ridotta a zero di 761,4 mm.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{13}O_3N$
C	61,34	61,54
H	6,98	6,67
N	7,63	7,18
O	24,05	24,62

L'etere ossilutidincarbonico cristallizza dall'alcool in aghi sottili incolori che fondono a 216-217°, è pochissimo solubile nell'acqua, non molto nè nell'alcool ne nella benzina, col cloruro ferrico non si colora, è assai resistente all'azione degli acidi, tanto è vero che lo si può disciogliere nell'acido cloridrico concentrato e bollente. L'acqua ne lo riprecipita inalterato.

Acido α'-ossi-αβ'-dimetilpiridin-β-carbonico.



L'etere sopra descritto si saponifica molto facilmente per ebollizione colle basi. L'acido corrispondente è una sostanza pochissimo solubile tanto nell'acqua che nell'alcool, di più nell'acido acetico concentrato e bollente, dal quale si deposita per raffreddamento sotto forma di aghetti. Col percloruro di ferro non si colora; riscaldato lentamente in tubo capillare si decompone, an-

nerendo, prima di fondere, riscaldato rapidamente invece fonde da 300-305° con vivace sviluppo di gaz.

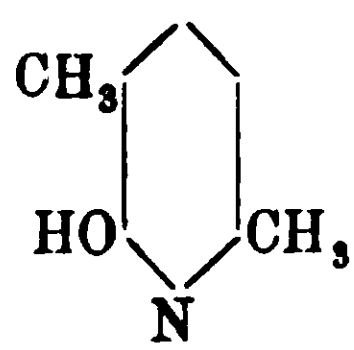
Gr. 0,2021 di sostanza diedero gr. 0,1027 d'acqua e gr. 0,4264 di anidride carbonica.

Gr. 0,2429 di sostanza diedero cmc. 17,6 di azoto alla temperatura di 14° ed alla pressione ridotta a zero di 761,4 mm.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_8H_9O_3N$
C	57,54	57,48
H	5,64	5,39
N	8,55	8,38
O	28,27	28,74

α'-Ossi-αβ'-lutidina.



Tanto l'acido ossilutidincarbonico, quanto il suo etere, riscaldati per alcune ore a 150° in tubo chiuso con acido cloridrico (d=1,1) si trasformano facilmente nella α'-ossi-αβ'-lutidina. Il contenuto dei tubi si riscalda a bagno maria, fino a completo svaporamento dell'acido cloridrico in eccesso, ed al residuo sciolto in alcool si aggiunge la quantità teorica di sodio pure in soluzione alcoolica. In queste condizioni tutto il cloruro di sodio si precipita e si elimina per filtrazione, rimane una soluzione alcoolica della base che si svapora a secco; il residuo si purifica cristallizzandolo dall'acqua. Qualora si fosse adoperato un eccesso di sodio, dalla soluzione alcoolica si vedono depositarsi lentamente delle foglioline, le quali non sono altro che cristalli del composto sodico della ossilutidina. La base disseccata all'aria contiene $^1/_2$ molecola d'acqua di cristallizzazione che perde assai facilmente, d'estate lentamente anche a temperatura ordinaria. L'analisi diede i seguenti numeri.

Da gr. 0,2547 di sostanza si eliminarono a 80° gr. 0,0173 d'acqua.

Da gr. 0,2163 di sostanza si ebbero gr. 0,1533 d'acqua e gr. 0,5043 di anidride carbonica.

Da gr. 0,2012 di sostanza si svilupparono cmc. 18,1 di azoto alla temperatura di 16° ed alla pressione ridotta a zero di 765,1 mm.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_7H_9ON + {}^1/_2H_2O$
C	63,59	63,64
H	7,87	7,58
N	10,71	10,61
O	17,83	18,18
H_2O	6,79	6,82

I cristalli ben sviluppati e trasparenti che si depositano dall'acqua vennero misurati del Prof. La Valle. I risultati che egli gentilmente mi comunica sono i seguenti:

Sistema: *monoclino.*

$a : b : c = 1{,}54256 : 1 : 1{,}43626 \qquad \beta = 46^0\,52'\,57''$

Forme e combinazioni [110] [011].

Angoli	Misurati Limiti	Misurati Medie	Calcolati
011 : 110	31°19′	31°19′	×
011 : $\bar{1}$10	76°49′ — 76°51′	76°50′	×
110 : $\bar{1}$10	83° 8′ — 83°17′	83°13′	×

La α′-ossi-αβ′-tulidina fonde a 138-139°, è solubilissima nell'alcool, un po' meno nell'acqua, viene colorata intensamente in rosso violetto dal cloruro ferrico. Il cloridrato è una massa cristallina deliquescente solubilissima anche nell'alcool. L'idrogeno ossidrilico della base è facilmente sostituibile dal potassio e dal sodio, e i composti che se ne ottengono si sciolgono facilmente nell'acqua alla quale comunicano reazione alcalina, difficilmente invece nelle soluzioni concentrate delle basi stesse. È perciò che una soluzione

della ossilutidina in poca potassa acquosa precipita per aggiunta di un eccesso di reattivo concentrato. Il composto potassico cristallizza dall' alcool in foglioline risplendenti che all' aria non si alterano. Il detto sale riscaldato in istufa a 100° dapprima diminuisce rapidamente di peso, perchè si elimina l' acqua di cristallizzazione, poi aumenta di nuovo lentamente per assorbimento di anidride carbonica; il residuo infatti dà forte effervescenza per aggiunta di acido cloridrico.

L'assorbimento dell'anidride carbonica si evita facilmente riscaldando il sale a 100° in un tubo ad U in una corrente di idrogeno; in queste condizioni si nota che le goccioline d'acqua che si condensano sulle pareti fredde di quella parte del tubo che non è immersa nel bagno, lasciano quando si sono svaporate una sostanza bianca, e che continuando a lungo il riscaldamento nella corrente di idrogeno si sublimano lentissimamente degli aghetti incolori. Tanto la sostanza abbandonata dalle goccio d'acqua, quanto gli aghi vennero riconosciuti al punto di fusione per la ossilutidina libera. Pare quindi che il composto potassico, alla temperatura alla quale perde acqua, venga da questa decomposto idroliticamente in idrato potassico e nella base, capaci in quelle condizioni di coesistere liberi l'uno accanto all'altra. Le determinazioni quantitative della perdita d' acqua e del potassio conducono alla formula $C_7H_8ONK + 5\,{}^1/_2\,H_2O$, e per la decomposizione idrolitica alla equazione:

$$C_7H_8NOK\,.\,5\,{}^1/_2\,H_2O = C_7H_8NOH + KOH + 4\,{}^1/_2\,H_2O.$$

Infatti:

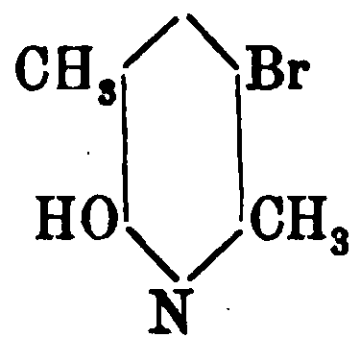
Da gr. 0,2543 di sostanza si ottennero gr. 0,0863 di solfato potassico.

Da gr. 0,1980 di sostanza si perdettero a 100° gr. 0,0616 d'acqua.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_7H_8NOK + 5\,{}^1/_2\,H_2O$
K	15,21	15,00
$4\,{}^1/_2\,H_2O$	31,11	31,15

β-Bromo-α′-ossi-αβ′-lutidina.



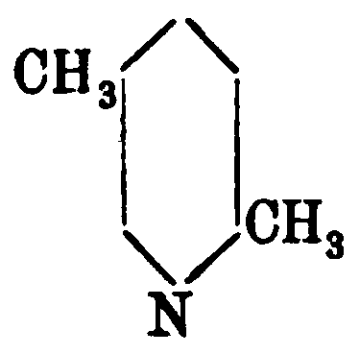
La bromurazione della ossilutidina in soluzione acquosa dà prodotti che cristallizzano dall'alcool in lunghi aghi splendenti, all'apparenza costituiti da una sostanza unica, ma in realtà miscugli a composizione variabile contenenti bromo in quantità superiore a quella richiesta dal monobromoderivato. Questo si ottiene invece facilmente disciogliendo la base nell'acido acetico glaciale, aggiungendo bromo sino a colorazione rosea persistente e decolorando con acido solforoso. Per aggiunta ulteriore d'acqua il monobromoderivato si separa sotto forma di polvere bianca, che cristallizza dall' alcool in aghi setacei fondenti a 218-219°. La formula di struttura è suggerita dalle note regole di sostituzione nel nucleo piridico. L'analisi diede:

Da gr. 0,2186 di sostanza si ebbero gr. 0,2023 di bromuro d'argento.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per C_7H_8ONBr
Br	39,38	39,60

αβ′-Lutidina



La riduzione della ossilutidina riesce riscaldandola con polvere di zinco, il rendimento è però assai scarso. La ossilutidina fu mescolata intimamente col peso decuplo di polvere di zinco e distillata in corrente d'idrogeno, raccogliendo i vapori nell'acido cloridrico. La soluzione acida e torbida venne filtrata, bollita con car-

bone animale, e rifiltrata, resa alcalina con potassa e distillata col vapor d'acqua. Passò rapidamente una sostanza oleosa facilmente solubile nell'acqua fredda, e lentamente e in piccolissima quantità un corpo solido, che rimane sospeso nel liquido e che non fu ulteriormente esaminato. Il distillato venne filtrato e sottoposto ad una nuova distillazione col vapor d'acqua, raccogliendo solo le prime porzioni che contengono tutta la lutidina assai facilmente volatile. Il nuovo distillato, nel quale non si notava più traccia di sostanza solida, venne acidificato con acido cloridrico, concentrato fortemente a bagno maria, reso alcalino con potassa ed estratto più volte con etere.

La soluzione eterea disseccata su idrato potassico, venne sottoposta a distillazione frazionata; la porzione maggiore passò da 155-163° senza lasciar quasi residuo, e questa fu analizzata senz'altro, la piccola quantità della base rendendo impossibile ogni frazionamento ulteriore. Si ottennero i seguenti risultati dai quali pare che la porzione analizzata contenesse ancora un po' d'etere.

Da gr. 0,2164 di sostanza si ebbero gr. 0,1689 d'acqua e gr. 0,6186 di anidride carbonica.

Da gr. 0,2128 di sostanza si svilupparono cmc. 23,6 di azoto alla temperatura di 19° ed alla pressione ridotta a zero di 755,9 mm.

E su cento parti:

	trovato	calcolato por C_7H_9N
C	77,96	78,50
H	8,67	8,41
N	12,73	13,08

Col metodo di Siwoloboff si potè ottenere un punto di ebollizione più esatto, ripetendo più volte la determinazione sulla stessa porzione di liquido. Dapprima il punto di ebollizione si andò innalzando man mano che si eliminava la piccola quantità di etere disciolto, poi si fissò a 159-160°, e questa temperatura si può ritenere con sufficiente esattezza come quella di ebollizione della αβ'-lutidina.

La αβ'-lutidina ha odore piridico penetrante, si mescola in tutte le proporzioni coll'alcool e coli'etere, nell'acqua è più solubile a

freddo che a caldo, tanto che una soluzione satura a freddo si intorbida fortemente per il più leggiero riscaldamento.

Il *cloridrato* è cristallino e molto solubile, tanto nell'acqua che nell'alcool.

Il *picrato* si precipita da una soluzione acquosa della base per aggiunta di acido picrico, come una polvere cristallina poco solubile anche nell'alcool. Da questo solvente cristallizza in aghi gialli appiattiti, che fondono a 165°,5.

Da gr. 0,1446 di sostanza si svilupparono cmc. 20,8 di azoto alla temperatura di 20° ed alla pressione ridotta a zero di 760,5 mm.

E in cento parti:

	trovato	calc. per $C_{13}H_{11}O_7N_4$
N	16,54	16,67

Il cloridrato dà col cloruro mercurico due sali doppî, che corrispondono esattamente ai due ottenuti da Auerbach [1] dalla aldeidocollidina, nella quale i due gruppî metile ed etile occupano le stesse posizioni dei due metili nella base da me preparata.

Se ad una soluzione acquosa e neutra del cloridrato si aggiunge una soluzione concentrata e calda di cloruro mercurico, si forma un precipitato oleoso che rapidamente cristallizza; se appena raffreddato si decanta il liquido soprastante, e se non si è aggiunto troppo cloruro mercurico, si depongono dei lunghi aghi di apparenza del tutto diversa del primo precipitato. Le due sostanze sono poco solubili nell'acqua fredda, di più nella calda dalla quale si possono cristallizzare, moltissimo nell'acido cloridrico.

Il composto doppio depositatosi per primo corrisponde alla formula $C_7H_{10}NCl . 6 HgCl_2$ e cristallizza in piccoli prismi duri e splendenti che fondono a 197°. L'analisi della sostanza disseccata all'aria diede il seguente risultato.

Da gr. 0,5974 del sale si ebbero gr. 0,4692 di solfuro mercurico.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_7H_{10}NCl . 6 HgCl_2$
Hg	67,72	67,89

[1] Ber. d. d. chem. Ges. 25, 3485 (1892).

Il composto doppio depositatosi dopo, ha la formula $2\,C_7H_{10}NCl.\,5\,HgCl_2$ e cristallizza in lunghi aghi splendenti che fondono a 105°. L'analisi diede:

Da gr. 0,4474 del sale si ottennero gr. 0,3158 di solfuro mercurico.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $2\,C_7H_{10}NCl.\,5\,HgCl_2$
Hg	60,86	60,94

Se lo si discioglie a caldo in una soluzione di cloruro mercurico, per raffreddamento si deposita cristallino il primo sale.

Messina, Agosto 1901 — Laboratorio di chimica generale della R. Università.

INDICE DEGLI AUTORI

Le lettere *a* e *b* indicano le parti I e II del volume XXXI

A

Albo G. Sopra un prodotto di condensazione dell' acido butirrico; *b*, 473.

Alvisi U. V. Ricerche su nuovi materiali esplosivi e detonanti; *a*, 221. Ricerche sui perclorati. Perclorati di luteocobaltiammine ed osservazioni sui metalloammoni; *b*, 289.

Ampola G. e Ulpiani C. La denitrificazione nel suolo agrario; *a*, 185.

Angeli A. e Angelico F. Sopra alcuni nitroderivati aromatici; *a*, 27.

Angelico F. e Angeli A. Vedi Angeli.

— e Calvello E. Sopra i β.nitropirroli; *b*, 4.

— e Fanara S. Ricerche sopra l'acido nitroidrossilaminico; *b*, 15.

Angelucci O. e Francesconi. Vedi Francesconi.

Antony U. Determinazione dello zolfo e del fosforo nei prodotti siderurgici; *b*, 274.

— e Di Nola E. La determinazione del potere calorifico nei combustibili; *b*, 277.

— e Magri G. Sulle cause che determinano la colorazione bruna del solfuro ammonico, in presenza di un sale di nichel; *b*, 265.

B

Bakunin M. Sulla sintesi degli acidi non saturi e sui loro prodotti di disidratazione; b, 73.

Bargellini G. e Garutti. Vedi Gabutti.

Baschieri A. Azione di alcuni ossidanti sopra l'acetilene; *b*, 461.

Bassani V e Garelli. Vedi Garelli.

Bestini C. Studio sopra prodotti di condensazione dell'etere cianoacetico con aldeidi; *a*, 265. Azione del sodio e dell'idrossilammina sopra i fenilidrazoni dell' etere cianacetico e sintesi dell'etere cianossalacetico; *a*, 578.

Betti M. Reazione generale di condensazione fra βnaftolo, aldeidi e amine; *a*, 377 — *b*, 170. Sull'addizione di basi aldeidoamminiche ai naftoli; *b*, 191. Sintesi di derivati αnaftossazinici; *b*, 209.

Biginelli P. Composizione e costituzione chimica del gas arsenicale delle tappezzerie; *a*, 58.

Bruni G. e Gorni F. Soluzioni solide

e miscele isomorfe tra composti a catena aperta saturi e non saturi; *a*, 48.

Bruni G. e Pappadà N. Sulla natura e sulle proprietà delle soluzioni colloidali; *a*, 244.

Brunner K. Sopra la formula di costituzione della base di E. Fischer, *a*, 181.

C

Carnielli G. Sui processi di determinazione quantitativa dell' acido borico; *a*, 564.

Carrara G. A proposito dell'idrato di cloruro di solforile e della sua solubilità inalterato nell' acqua; *a*, 450.

Checchi Q. e Tarugi N. — Vedi Tarugi N.

Chilesotti A. Sulla riduzione elettrolitica dei nitrocorpi aromatici nelle ammine corrispondenti; *b*, 567.

Comella M. e Mameli. Vedi Mameli.

Conti A. e Testoni G. Dell'apiina, e della apigenina; *a*. 73.

Coppadoro A. Sulla reciproca influenza di due reazioni catalitiche nello stesso mezzo; *a*, 422.

Cortese G. e Piccinini. Vedi Piccinini.

D

Di Stefano G. ed Ortoleva. Vedi Ortoleva.

Di Nola E. ed Antony U. Vedi Antony.

E

Egidi U. e Montemartini C. Vedi Montemartini.

Errera G. Ricerche sulle combinazioni meteniliche miste; *a*, 139. Condensazione della cianoacetamide col cloroformio; *a*, 176. Ricerche sulle combinazioni meteniliche miste, sintesi della αβ' dimetilpiridina; *b*, 587.

F

Feliciani e Giorgis. Vedi Giorgia.

Fiorini C. Sugli spettri di assorbimento degli acidi cloroanilico e bromoanilico e dei loro sali alcalini; *a*, 33.

Formenti C. Analisi di supposte bauxiti italiane; *a*, 452.

Erancesconi L. ed Angelucci O. Pernitroso santonina e suoi derivati; *b*, 302.

— e Parrozzani A. Un caso di isomeria nelle idrosail uree; *b*, 374.

G

Garutti E. Azione degli alcooli sul cloralio; *a*, 86.

— e Bargellini G. Bromuro e ioduro di acetilcloralio; *a*, 82.

Galloni M. e Manuelli. Vedi Manuelli.

Garelli F. e Bassani V. Esperienze crioscopiche con ioduro di metilene; *a*, 407.

Giorgis G. e Feliciani G. Contributo alla analisi tecnica e dolcificazione delle acque per l'alimentazione delle caldaie; *a*, 416.

Guarneri. Sull'azione del bromo sugli eteri metilico ed etilico dell'acido gallico e sopra alcuni loro cloroderivati; *a*, 356.

— e Mazzara. Vedi Mazzara.

L

Levi M. G. Sull'energia basica dell'ossido di argento in soluzione; *b*, 1. Assorbimento dei gas in solventi organici ed in soluzioni di solventi organici; *b*, 513.

M

Maonanini G. Intorno ad alcuni equilibrii chimici tra sali acidi e sali poco solubili; *b*, 542.

Magri G. ed Antony U. Vedi Antony.

Mameli E. e Comella M. Su un fenomeno che si osserva nell'inversione della fiamma, *b*, 255.

Manuelli C. e Galloni M. I. Nel gruppo della chinossalina; a, 18.

Martini C. Sugli acidi cloro bromo 3 ossibenzoici ed i loro eteri etilici; *b*, 363.

Mascetti E. e Miolati. Vedi Miolati.

Massa C. e Pellizzari. Vedi Pellizzari.

Mazzara G. Sull'azione del cloruro di solforile sull'etere metilico dell'acido protocatechico; *a*, 554—*b*, 94. Sull'etere metilico anidro dell'acido gallico; *b*, 347.

— e Guarneri P. Azione del cloruro di solforile sull'etere etilico dell'acido gallico; *a*, 464. Azione del cloruro di solforile sugli eteri melico ed etilico dell'acido gallico; *b*, 184.

Mazzuchelli A. Una singolare pila al cloruro cromico; *b*, 371.

Millosevich F. Studio cristallografico dei perclorati di luteocobaltiammine preparati dal Dott. Ugo Alvisi; *b*, 285.

Miolati A. e Mascetti F. Contributo alla conoscenza di alcuni acidi inorganici; *a*, 93.

Montanari C. Sulla materia brunonera ottenuta per azione del cloruro di zinco sull'anidride acetica; *b*, 479.

Montemartini C. ed Egidi U. Studio sugli acidi del fosforo. 1.ª Velocità di idratazione dell'acido metafosforico; *a*, 394.

O

Oddo G. Etereficazione per mezzo di sali inorganici; *a*, 285. L'ossicloruro di fosforo come solvente in crioscopia; *b*, 138. Sui due monocloruri di iodio; *b*, 146. Sul tricloruro di iodio; *b*, 151. Sulle anidridi solforica e disolforica; *b*, 158. Su un nuovo azotometro applicabile alla pompa Sprengel; *b*, 215. Determinazione del peso molecolare col metodo ebullioscopico nelle sostanze volatili. Comportamento dello iodio e di alcune cloroanidridi inorganiche; *b*, 222.

— e Mameli E. Sulla reazione di Kolbe per la formazione degli ossiacidi aromatici in presenza di solventi indifferenti. Relazione tra questa reazione ed il comportamento crioscopico dei fenoli in benzolo ed in altri solventi esenti di ossidrile; *b*, 244.

Olivieri V. e Romano F. Sulle culture del grano e della vite; *a*, 253.

Ortoleva G. e Di Stefano G. Azione dello iodio sull'idrocbinone in soluzione piridica; *b*, 256.

P

Pappadà N. e Bruni. Vedi Bruni.

Pellini G. Ricerche sul potere rifrangente degli idroderivati di catene cicliche; a, 1.

Pellizzari G. e Ronoagliolo C. Ri-

cerche sul guanazolo; *a*, 477. Supra le fenilamidogaanidine isomeriche; *a*, 513.

Pellizzari G. e Richards R. Composti delle fenilamidogaanidine con le aldeidi ed i chetoni; *a*, 526.

— e Massa C, Sintesi dei derivati del triazolo 1.3.4; *b*, 105.

— e Bruzzo M. Derivati monosostituiti del triazolo 1.3.4; *b*. 111.

— e Aloiatore A. Derivati trisostituiti del triazolo 1.3.4; *b*, 123.

Piutti A. Sopra i derivati di amminofenoli con anidridi ed acidi bibasici; *a*, 875.

Piccinini A. e Cortese G. Studi sulla ridazione della granatoninossima e della metilgranatonina; *a*, 561.

Plancker G. Sopra la costituzione degli alcaloidi che si formano dagli indoli per azione dei ioduri alcoolici; *a*, 280.

Ponzio G. Azione del tetrassido di azofo sulle benzilmonoossime; *a*, 262. Azione dell'acido nitrico sugli alcoli secondarii; *a*, 401. Sugli α-dichetoni simmetrici della serie grassa; *a*, 456. Sul fenildinitrometano-*b*, 133. Ossidazione delle idrazossime, *b*, 413.

Purgotti A. e Viganò G. Sulla Paradichetoesaidrotetrazina e sulla paradichetotioesaidrotetrazina, *b*, 550.

R

Ranzoli G. Contributo all'analisi qualitativa delle acque litinifere. Confronto del metodo spettroscopico con gli altri più usati; *a*, 40.

Reale E. Sulla determinazione di quantità molto piccole di glucosio nell'urina e nei liquidi animali in generale; *b*, 452.

Rebuffat O. I solfoalluminati di calcio e la decomposizione delle costruzioni marittime in cemento Portland; *a*, 55. La determinazione del potere calorifico dei combustibili; *a*, 78.

Rimini E. Sopra una nuova reazione delle aldeidi, *b*, 84.

Romano F. ed Oliveri. Vedi Oliveri.

Ronzagliolo e Pellizzari G. Vedi Pellizzari.

Rossi C. Soluzioni sature di sali di serie analoghe; *b*, 502.

Ruini G. Sulla ricerca e determinazione clinica del glucosio nelle urine con l'acido o.nitrofenilpropiolico; *b*, 445.

S

Salvadori R. Esperienza di lezione per il principio della conservazione del peso; *a*, 400 — *a*, 474.

Sarooli L. ed Ulpiani C. Vedi Ulpiani.

Schiavon G. Sulla costituzione dei derivati dell'acido citrico; *a*, 536.

Schiff. U. Metilenmalonimide e metilenbiureto; *a*, 570.

Schweinberger. Velocità di reazione in solventi organici. Scomposizione dell'acido cloro e bromoacetico con diverse basi in soluzioni alcooliche diverse; *b*, 321.

Simoncini G. B. Sopra una pretesa preparazione dell' alcoolacetolico; *b*, 496.

Spica M. Ricerche della saccarina sotto il punto di vista bromatologico e farmaceutico a mezzo di nuove reazioni; *b*, 41. Ricerca e riconoscimento dell'acido citrico nei vini; *b*, 61. Considerazioni sul valore tecnico delle sostanze tanniche e nuovo metodo pel riconoscimento e dosamento dell'acido gallico in esse; *b*, 201. Sopra taluni derivati della canfora; *b*, 286.

Spiga P. Sul preteso cangiamento di proprietà dell'alluminio; *b*, 67.

T

TABUGI N. Intorno agli ossicloruri di mercurio; *b*, 313.
— e CHECCHI Q. Di alcune incertezze nella applicazione della legge periodica di Mendelejeff; *b*, 417.
TESTONI G. e CONTI A. Vedi Conti.

U

ULPIANI C. Attività ottica della lecitina; *b*, 47.
ULPIANI C. e SAROOLI L. Sulla fermentazione alcoolica del mosto di fico d'India; *b*, 395.
— ed AMPOLA. Vedi Ampola.

V

VENTURI A. Sul benzilcarvacrol e sul benzilmetacresol; *a*, 469.
VIOANÒ G. e PURGOTTI. Vedi Purgotti.

INDICE DELLE MATERIE

I volumi I e II vengono indicati colle lettere *a* e *b*.

A

Acetilcloralio. Bromuro e ioduro, *a*, 82.
Acetilene. Azione di alcuni ossidanti, *b*, 461.
Acidi bibasici. Sopra i derivati con amminofenoli ed anidridi, *a*, 375.
— *cinnamici* e derivati, *b*, 75.
— *dicloroprotocatechici*. *b*, 94.
— *inorganici*. Contributo alla conoscenza di alcuni, *a*, 93.
— *non saturi*. Loro sintesi e prodotti di disidratazione, *b*, 73.
Acido arsenico. Contributo alla sua conoscenza, *a*, 120.
— *arsenioso*. Contributo alla sua conoscenza, *a*, 124.
— *benzolmalico*. Sintesi, *b*, 74.
— *borico*. Sui processi di determinazione quantitativa, *a*, 544; contributo alla sua conoscenza, *a*, 116.
— *butirrico*. Sopra un prodotlo di condensazione, *b*, 473.
— *bromoanilico*. Spettri di assorbimento dei sali alcalini e loro conducibilità elettrica, *a*, 33.
— *bromoacetico*. Scomposizione con diverse basi in soluzioni diverse, *b*, 321.
— *cinnamico* e derivati, *b*, 75.
— *citrico*. Riconoscimento nei vini, *b*, 61; sulla costituzione dei derivati, *a*, 536.
Acido cloroacetico. Scomposizioni con diverse basi in soluzioni diverse, *b*, 321.
— *cloroanilico*. Spettri di assorbimento e conducibilità elettrica dei sali alcalini, *a*, 33.
— *clorobromoossibenzoico* ed eteri etilici, *b*, 363.
— *cromico*. Contributo alla sua conoscenza, *a*, 116.
— *dicloroveratrico*, *b*, 94.
— *dicloroprotocatetico*, *b*, 94.
— *fenilacetico*. Depressione molecolare, *b*, 52.
— *fenilpropiolico*. Impiego nella ricerca del glucosio nelle urine, *b*, 445.
— *fosforoso*. Contributo alla sua conoscenza, *a*, 122.
— *gallico*. Azione del cloruro di solforile sugli eteri metilico ed etilico, *a*, 464, *b*, 184; riconoscimento e dosamento nelle sostanze tanniche, *b*, 201; sul suo etere metilico anidro, *b*, 347; azione del bromo sugli eteri metilico ed etilico e su alcuni cloroderivati, *b*, 356.
— *jodico*. Contributo alla sua conoscenza, *a*, 132.
— *metafosforico*. Velocità di idratazione, *a*, 394.
— *metilossitrimesinico*, eteri, *a*, 143.

Acido nitrico. Azione sugli alcooli secondari, *a*, 401.
— *nitroidrossilamminico*. Ricerche, *b*, 15.
— *periodico*. Contributo alla sua conoscenza, *a*, 135.
— *α'ossi-β'ciano-apicolin-βcarbonico*, *a*, 171.
— *α'αossipicolin-β'βdicarbonico*, *a*, 173.
— *protocatechico*. Azione del cloruro di solforile sul suo etere metilico, *b*, 94; *a*, 554.
— *resoreindicarbonico*, *a*, 166.
— *resorcintricarbonico*, *a*, 162.
— *selenico*. Contributo alla sua conoscenza, *a*, 105; *a*, 111.
— *solforoso*. Contributo alla sua conoscenza, *a*, 98.
— *tellurico*. Contributo alla sua conoscenza, *a*, 113.
Acque. Contributo all'analisi tecnica e dolcificazione di quelle per alimentazione delle caldaie, *a*, 416; contributo all'analisi di quelle litinifere, *a*, 40.
Alcaloidi che si formano dagl'indoli per azione dei ioduri alcoolici; costituzione, *a*, 280.
Alcool acetolico. Sopra una sua pretesa preparazione, *b*, 496.
— *propilico*. Azione sul cloralio, *b*, 86.
Alcooli. Azione sul cloralio, *a*, 86; azione dell'acido nitrico su quelli secondari, *a*, 401; eterificazione coi sali inorganici, *a*, 285.
Aldeide.p.nitrobenzoica. Depressione molecolare, *a*, 54.
Aldeidi. Condensazione con βnaftolo ed amine, *b*, 170, *a*, 377; loro composti con la fenilamido-guanidina, *a*, 526; prodotti di condensazione con l'etere cianacetico, *a*, 265; nuova reazione, *b*, 84.
Alluminio. Sul preteso cambiamento delle sue proprietà, *b*, 67.
Amidecianoacetica. Condensazione con cloroformio, *a*, 176; condensazione con etere etossimetilenacetacetico, *a*, 170.
Ammine. Preparazione per riduzione elettrolitica dei nitrocomposti aromatici, *b*, 567; condensazione con β.naftoli ed aldeidi, *b*, 170; *a*, 377.
Amminofenoli. Derivati con anidridi ed acidi bibasici, *a*, 375.
Ammonio-solfuro. Sulle cause della colorazione bruna, in presenza di un sale di nikel, *b'*, 265; osservazioni sui metalloammonii, *b*, 289.
Ammonio perclorato. Esplosivi a base di questo, *a*, 221.
Anidride acetica. Sulla materia brunonera ottenuta per azione del cloruro di zinco, *b*, 479.
Anidride disolforica, *b*, 158.
Anidride solforica, *b*, 158.
Anidridi. Derivati con amminofenoli ed acidi bibasici, *a*, 375.
Anilina. Preparazione dal nitrobenzolo, *b*, 573.
Apiina ed *apigenina*, *b*, 73.
Argento. Energia basica del suo ossido, *b*, 1.
Argon. Nel sistema periodico, *b*, 417.
Arsenico. Gas arsenicale delle tapezzerie, *a*, 58; arsina bietilica, *a*, 62; tetraetildiarsonio, *a*, 64.
Azoto. Assorbimento in alcool metilico ed in soluzioni metiliche di KI e di urea, *b*, 534.
Azoto tetrossido. Azione sulle benzilmonoossime, *a*, 262.
Azotometro. Sopra uno nuovo applicabile alla pompa Sprengel, *b*, 215.

B

Base di E. Fischer. Sopra la sua formola di costitutazione, *a*, 181.
Basi aldeidoamminiche. Sull'addizione ai naftoli, *b*, 191.
Bauxiti italiane. Analisi di alcune supposte, *a*, 452.
Benzilcarvacrol, *a*, 469.

Benzilmetacresol, *a*, 469.
Benzilmonoossime. Azione del tetrossido di azoto, *a*, 262.

C

Calcio. I suoi solfoalluminati e la decomposizione delle costruzioni marittime eseguite in cemento Portland, *a*, 55.
Canfora. Sopra alcuni derivati, *b*, 286.
Catalisi. Sulla reciproca influenza di due reazioni catalitiche nello stesso mezzo, *a*, 425.
Cemento. La decomposizione delle costruzioni marittime eseguite con quello Portland, *a*, 55.
Chetoni. Composti con la fenilamidoguanidina, *a*, 527.
Cloralio. Bromuro e ioduro di acetilcloralio, *a*, 82; azione degli alcooli su di esso, *a*, 86.
Cloroanidridi. Comportamento nella determinazione del peso molecolare col metodo ebullioscopico, *b*, 222.
Cloroformio. Condensazione con la cianoacetamide, *a*, 176.
Cloruro cromico. Una singolare pila al, *b*, 371.
— *di solforile*. A proposito del suo idrato e della sua solubilità inalterato nell' acqua, *a*, 450; azione sull'etere etilico dell' acido gallico, *a*, 464; azione sull' etere metilico dell'acido protocatechico, *a*, 554; *b*, 94; azione sull'etere etilico e metilico dell'acido gallico, *b*, 184.
Cobalto. Studio cristallografico di perclorati di luteocobaltammine, *b*, 285.
— *luteocobaltiammine*, *b*, 289.
Combinazioni metenilíche miste, *a*, 139; *b*, 587.
Combustibili. Sulla determinazione del loro potere calorifico, *a*, 78; *b*, 277.
Conducibilità elettrica dei sali alcalini degli acidi cloro e bromo anilico, *a*, 37.
Cromo. Sopra una singolare pila al cloruro cromico, *b*, 371.
Culture. Sopra quelle del grano e della vite, *a*, 253.

D

Denitrificazione (la) nel suolo agrario, *a*, 185.
Dibutirrile, *a*, 460.
Dichetoni α. Su quelli della serie grassa, *a*, 456.
Diisobutirrile, *a*, 462.
Diisovalerile, *a*, 452.
Dipropionile, *a*, 459.

E

Equilibrii chimici tra sali acidi e sali poco solubili, *b*, 542.
Esperienze di lezione per il principio della conservazione del peso, *a*, 400; *b*, 474.
Etere acetacetico. Azione dell'idrossilammina sopra i suoi fenilidrazoni, *a*, 578.
— *aceton di carbonico*. Condensazione con l'etere etossimetilenacetacetico *a*, 142; condensazione con l' etere etossimetilenmalonico, *a*, 164.
— *cianoacetico*. Prodotti di condensazione con aldeidi, *a*, 265.
— *cianocinnamico*, *a*, 267.
— *cianocrotonico*, *a*, 271.
— *cianofurilidenacrilico*, *a*, 277.
— *cianonitrofenilacrilico*, *a*, 273.
— *cianoossalacetico*. Sua sintesi, *a*, 578.
— *etossimetilenacetacetico*. Condensazione con etere aceton di carbonico, *a*, 142; condensazione con la cianoacetamide, *a*, 170.
— *etilico dell'acido gallico*. Azione del bromo, *b*, 346.
— *etossimetilenmalonico*. Condensazione con l' etere aceton dicarbonico,

a, 164; condensazione con la metilcianoacetamide, *b*, 587.
Etere metilico dell' acido gallico anidro, *b*, 347; azione del bromo, *b*, 346.
Eteri etilici degli acidi clorobromo 3 ossibenzoici, *b*, 363.
Eterificazione per mezzo dei sali inorganici, *a*, 285.
Etilene. Assorbimento in alcool metilico ed acetone, *b*, 526.

F

Fenilamidoguanidina. Composti con le aldeidi e chetoni, *a*, 526.
Fenilamidoguanidine isomeriche, *a*, 513.
Fenildinitrometano, *b*, 133.
Ferro. Influenza della separazione dello zolfo sulla precipitazione dei suoi sali, *b*, 217.
Fermentazione alcoolica. Su quella del ficod'India, *b*, 395.
Fiamma. Fenomeno che si osserva sulla sua invasione, *b*, 255,
Fisico chimica. Assorbimento dei gas in solventi organici ed in soluzioni di alcuni solventi organici, *b*, 513; intorno ad alcuni equilibrii chimici fra sali acidi e sali poco solubili, *b*, 542; sull'equilibrio elettrochimico tra varie forme di ossidazione, *b*, 871; determinazione del peso molecolare nelle sostanze volatili, *b*, 222; sulla natura e proprietà delle soluzioni colloidali, *a*, 244; una singolare pila al cloruro cromico, *b*, 371; spettri di assorbimento degli acidi cloro e bromo anilico e dei loro sali alcalini, *a*, 33; soluzioni solide e miscele isomorfe tra composti a catena aperta, saturi e non saturi, o, 48; ricerche sul potere rifrangente degli idroderivati di catene cicliche, *a*, 1; velocità di idratazione dell'acido metafosforico, *a*, 394; sulla reciproca influenza di due reazioni catalitiche nello stesso mezzo, *a*, 425; velocità di reazione in solventi organici, *b*, 321.
Foeforo. Determinazione nei prodotti siderurgici, *b*, 274; ossicloruro in crioscopia, *b*, 138; studio dei suoi acidi, *a*, 394.

G

Gas. Assorbimento in solventi organici ed in soluzioni di solventi organici, a, 513.
Glucosio. Sua ricerca e determinazione clinica nelle urine con l'acido o.fenilpropiolico *b*, 445; determinazione di quantità molto piccole nella urina e nei liquidi organici in generale, *b*, 452,
Granatonina. Studi di riduzione dell'ossima e del metilderivato, *a*, 561.
Grano. Sulle sue culture, *a*, 253.
Guanazolo, *a*, 477.
Guanidina fenilamido derivati isomeri, *a*, 513; composti con le aldeidi chetonici, a, 526.

I

Idrazossime. Ossidazione, *b*, 413.
Idrochinone. Azione dello iodio sulla sua soluzione piridica, *b*, 256.
Idrossilammina. Azione sopra i fenilidrazoni dell' etere acetacetico, *a*, 578.
Idrossiluree. Su di un caso di isomeria, *b*, 334.
Imidurazolo, *a*, 485.
Iodio. Sui due monocloruri, *b*, 146; sul tricloruro, *b*, 151; suo comportamento nelle determinazioni del peso molecolare col metodo ebullioscopico, *b*, 222; azione sali' idrochinone in soluzione piridica, *b*, 256.

L

Lecitina. Sua attività ottica, *b*, 47.
Legge della conservazione del peso. Esperienza di lezione, *a*, 400; *a*, 474.
Legge periodica Mendelejeff. Di alcune incertezze nella sua applicazione *b*, 417.
Litio. Analisi delle acque litinifere, *a*, 40.
Luteocobaltoammine. Studio cristallografico di perclorati, *b*, 285.
Luteocobaltiammine, *b*, 289.

M

Materia brunanera. Ottenuta per azione del cloruro di zinco sull'anidride acetica, *b*, 479.
Materiali esplosivi e detonanti. Ricerche su alcuni nuovi, *a*, 221.
Mercurio. Dosamento nei composti organici azotati, *a*, 575; ossioloruri *b*, 313.
Metalloammonii. Osservazioni su di essi, *b*, 289.
Metano. Assorbimento in alcoolmetilico, *b*, 525; in acetone *b*, 526.
Metil ciano acetamide. Condensazione con etere etossimetilenacetacetico, *b*, 589.
Metilenbiureto, *a*, 570.
Metileneioduro. Esperienze crioscopiche, *a*, 407.
Metilenmalonamide, *a*, 570.
Metilgranatonina. Riduzione, *a*, 561.

N

Naftoli. Sull'addizione di basi aldeidoaminiche, *b*, 191.
Naftolo β. Condensazione con ammine ed aldeidi, *a*, 376; *b*, 170.
Naftossazina. Derivati α, *b*, 211.
Nichel. Sulle cause che determinano la colorazione bruna del solfuro ammonico in presenza di un sale di nichel, *b*, 265.
Nitrobenzolo. Sua riduzione elettrolitica, *b*, 573.
Nitrobenzoli sostituiti. Loro riduzione elettrolitica, *b*, 576.
Nitrocorpi aromatici. Riduzione elettrolitica nelle corrispondenti ammine, *b*, 567.
Nitronaftalina. Riduzione elettrolitica, *b*, 576.
Nitrosopirroli β, *b*, 4.

O

Ossazina. Sintesi di alcuni derivati, *a*, 377.
Ossiacidi aromatici. Sulla reazione di Kolbe per la loro formazione in presenza di solventi indifferenti, *b*, 244.
Ossigeno. Assorbimento in alcool metilico ed acetone, *b*, 524.
Ossime. Azione del tetrossido di azoto sulle benzilmonoossime *a*, 262.
Ossipicolina α.α', *a*, 174.

P

Perclorato di ammonio. Esplosivi, *a*, 221.
— *di luteocobaltiammine*, *b*, 289.
— *di luteocobaltoammine*. Studio cristallografico di alcuni, *b*, 285.
Perossidi, *b*, 426.
Peso molecolare. Determinazione col metodo ebullioscopico nelle sostanze volatili, *b*, 222.
Picolina. Ossi α.α', *a*, 171.
Pila al clorurocromico, *b*, 371.
Piridina. Sintesi della αβ'dimetilpiridina, *b*, 587.
Pirroli. Sopra i nitroso β, *b*, 4.
Potere calorifico. Determinazione sui combustibili, *a*, 78; *b*, 277.

Potere rifrangente degli idroderivati di catene cicliche, *a*, 1.
Prodotti siderurgici. Determinazione del fosforo e dello zolfo, *b*, 274.

R

Reazioni catalitiche. Sulla reciproca influenza di due di esse nello stesso mezzo, *a*, 425.

S

Saccarina. Sua ricerca dal lato bromotologico e farmaceutico, *b*, 41.
Sali. Intorno ad alcuni equilibrii chimici tra sali acidi e sali poco solubili, *b*, 542; studio sulle soluzioni, sature di quelli di serie analoghe, *b*, 502; eterificazione per mezzo di quelli inorganici, *a*, 285.
Santonina. Pernitroso e suoi derivati, *b*, 302.
Soluzioni colloidali. Sulla loro natura e proprietà, *a*, 244.
Sostanze tanniche. Considerazioni sul loro valore tecnico, riconoscimento e dosamento dell' acido gallico in esse, *b*, 201.
Spettri di assorbimento dei sali alcalini degli acidi cloro e bromoanilico, *a*, 33.

T

Tetrazina. Paradichetoesaidro e paradichetoesaidrotiotetrazina, *b*, 550.
Tetrossido di azoto. Azione sulla benzilmonoossime, *a*, 262.
Triazolo 1.3.4. Sintesi di derivati, *b*, 105; derivati monosostituiti, *b*, 111; derivati trisostituiti. *b*, 123.

U

Urazina. Derivati della para, *b*, 558.

V

Velocità di reazione in solventi organici, *b*, 321.
Velocità di idratazione dell' acido metafosforico, *a*, 394.
Vini. Ricerca e riconoscimento dell'acido citrico, *b*, 61.
Vite. Sulle sue culture, a, 253.

Z

Zolfo. Influenza della sua separazione sulla precipitazione dei sali di ferro, *b*, 217; determinazioni nei prodotti siderurgici, *b*, 274; Vedi cloruro di solforile.